ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

R. ABEGG IN BRESLAU, S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG UND J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SIEBZIGSTER BAND

MIT 70 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1910

Inhalt des siebzigsten Bandes.

Über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom.

Von

Ernst Beckmann.

Nach gemeinsamen Versuchen mit cand. Rud. Hanslian.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Verbindung des Schwefels mit Chlor, welche ursprünglich für den Arrhenius-Jubelband eingeliefert war, aber nach Verlegung der Feier um ½ Jahr infolge anderweiter Vereinbarungen bereits veröffentlicht werden musste[1]), teile ich im nachfolgenden ergänzende Versuche über die Selenverbindungen mit, welche sich mit Rücksicht auf Analogieschlüsse als notwendig ergeben hatten.

Gegen die Annahme eines Schwefeldichlorides (SCl_2), für dessen Existenz die frühere Untersuchung Nachweise liefert, ist geltend gemacht worden, dass bei dem nahe verwandten Selen eine analoge Verbindung $SeCl_2$ nicht bekannt sei, während den Verbindungen S_2Cl_2 und SCl_4 die Selenverbindungen Se_2Cl_2 und $SeCl_4$ zur Seite gestellt werden könnten.

Nachdem die Eigenschaften des Schwefeldichlorides SCl_2 und die Bedingungen für seine Isolierung bekannt geworden waren, erschien eine Revision der Selenverbindungen dringend wünschenswert.

Selenchlorür ist zunächst von Berzelius[2]) durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Selen dargestellt worden. Es bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit mit scharfem Geruch. Wie Ramsay[3]) fand, beginnt es bei 130° zu destillieren, erleidet aber dabei Zersetzung in Selen und Tetrachlorid $SeCl_4$. Aus Bestimmungen der Dampfdichte glaubte Chabrié[4]) folgern zu dürfen, dass es der Formel Se_2Cl_2 ent-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 289 (1909).

[2]) Traité de Chim., Edition franç. 1830.

[3]) Bull. Soc. Chim. [3] **3**, 783 (1890).

[4]) Bull. Soc. Chim. [3] **3**, 245, 677; **4**, 178 (1890).

spreche und bei 360° noch beständig sei. Auch Selentetrachlorid $SeCl_4$ wurde zuerst von Berzelius dargestellt, indem er Selen mit einem Überschuss von Chlor behandelte. Es bildet schöne weisse Kristalle und lässt sich nach Chabrié[1]) im Chlorstrom unzersetzt sublimieren. Gleichwohl deutet die Dampfdichte auf eine Zersetzung, die Claus- nitzer[2]) und Chabrié auf eine Veränderung, entsprechend der Gleichung $2\,SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2$, zurückführen, Evans und Ramsay[3]) dagegen auf eine Spaltung in Chlor und freies Selen.

Den Chlorverbindungen stellen sich Bromverbindungen von analoger Zusammensetzung zur Seite.

Darstellung von Selenchlorür und Selentetrachlorid.

Über granuliertes metallisches Selen, welches sich in dem mittleren, erweiterten Teil eines U-Rohres befand, wurde unter Abkühlen mit Alkoholkohlensäuremischung die genau gewogene theoretische Menge Chlor kondensiert. Nach Zuschmelzen und Erwärmen auf Zimmertemperatur fand ein allmähliches Erhitzen im Wasserbad auf 100° statt. So erhaltenes Chlorür bildete eine klare, rotbraune Flüssigkeit; im festen Tetrachlorid liessen sich aber Spuren von unzersetztem metallischen Selen erkennen.

Zur Reinigung wurde das Tetrachlorid nach Chabrié sublimiert. Man bringt die Substanz in die untere Hälfte einer beiderseits ausgezogenen Röhre, leitet Chlor hindurch, bis Luft und Feuchtigkeit verdrängt sind, schmilzt zu und erhitzt die Substanz auf 170—180°, bis alles Tetrachlorid ohne zu schmelzen in den andern, kälteren Teil des Rohres aufsublimiert ist. Das so gewonnene rein weisse, schön kristallinische Präparat wird zum Schutze vor Feuchtigkeit möglichst schnell in trockne Reagenzgläser eingeschmolzen. Auch im Reagenzrohr bei Luftzutritt sublimierte das Tetrachlorid ohne sichtliche Veränderung.

Versuche, das Selenchlorür durch fraktionierte Destillation zu reinigen.

Wie schon oben angedeutet, fanden Evans und Ramsay[4]), dass Selenchlorür beim Versuche der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Tetrachlorid und Selen zersetzt wird. Das Sieden begann bei 145°, während der Destillation stieg die Temperatur allmählich auf 175°. Der verbleibende Rückstand war fest und bestand im wesentlichen aus Selen.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Ann. d. Chemie **196**, 265 (1879).

[3]) Journ. Chem. Soc. **45**, 62 (1884).

[4]) a. a. O.

Nachdem es beim Schwefel gelungen war, durch Anwendung einer elektrischen Heizspirale im Vakuum, Überhitzungen zu vermeiden und so das Schwefeldichlorid SCl_2 vor erheblicher Dissociation zu bewahren, wurden unter analogen Bedingungen Fraktionierversuche mit Selenchlorür gemacht. Bei 2·8 mm Druck ging die Flüssigkeit im wesentlichen zwischen 73 und 80° über. Aber auch unter diesen Bedingungen fand weitgehende Zersetzung statt. Das Destillat war ein Gemisch von rotbrauner Flüssigkeit und fester Substanz; als Rückstand hinterblieb Selen mit etwas Chlorür. Auch bei den Wiederholungen gelang es nicht, die Zersetzung auszuschliessen.

Die Verschiedenheit des Verhaltens von Schwefelchlorür und Selenchlorür ist auffallend genug. Während Schwefelchlorür S_2Cl_2 unter gewöhnlichem Druck bei 137 — 138° fast unverändert übergeht, verträgt Selenchlorür selbst vorsichtiges Destillieren im Vakuum nicht. Die feste Abscheidung in den Destillaten ist schon von Evans und Ramsay mit Schwefelkohlenstoff von dem darin löslichen flüssigen Produkt abgetrennt und als Selentetrachlorid erkannt worden. Dass dieses Produkt entsteht, bedeutet wieder eine grosse Abweichung des Selens gegenüber dem Schwefel, bei welchem das Tetrachlorid eine höchst unbeständige Substanz ist. Für die Entstehung eines Selendichlorides $SeCl_2$ machten sich keine Anzeichen bemerkbar.

Direkte Versuche zur Darstellung eines Selendichlorides der Zusammensetzung $SeCl_2$.

Um Selendichlorid zu erhalten, erschien es am geeignetsten, in der eingangs angegebenen Weise Selen mit flüssigem Chlor im Verhältnis der Formel zusammenzubringen. Dabei entstand kein gleichmässiges Produkt, sondern eine dunkelbraune, dickliche Flüssigkeit mit einem flockigen gelbbraunen Bodensatz. Weder durch tagelanges Stehen, noch durch Erhitzen auf dem Wasserbad und folgendes Erkalten liess sich ein homogenes Präparat herstellen.

Die Destillation mit elektrischer Heizspirale im Vakuum hatte ein analoges Ergebnis wie beim vorigen Versuch und führte ebenfalls nicht zur Isolierung eines Selendichlorides.

Versuche zur Isolierung von Schwefeldichlorid durch Zentrifugieren.

Da es bei den Schwefelchlorverbindungen gelungen war, Schwefeldichlorid wie auch Tetrachlorid durch Abzentrifugieren im festen Zustande zu gewinnen, erschien es naheliegend, die in dem Selenchlorgemisch der Zusammensetzung $SeCl_2$ entstehenden Abscheidungen in

analoger Weise zu isolieren. Da aber hier die feste Substanz auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen blieb, wurde sie durch Filtrieren an der Saugpumpe im Büchnertrichter abgetrennt. Das Filtrat, welches die Eigenschaften des Selenchlorürs aufwies, sowie der feste, aus gelben Klümpchen bestehende Rückstand, wurden behufs späterer Analyse sofort in Glasröhren eingeschmolzen.

Analyse der Selenchlorverbindungen.

In Übereinstimmung mit der Analyse der Schwefelchlorverbindungen wurde zunächst nach Carius mit Salpetersäure bei 170° in Gegenwart von Silbernitrat oxydiert. Das abgeschiedene Chlorsilber erschien bräunlich und hatte ein zu hohes Gewicht. Zur Entfernung etwaiger Selensilberverbindungen ist es mit heisser verdünnter Salpetersäure behandelt worden. Die Abscheidung des Selens aus dem Filtrat, worin es als selenige und Selensäure anzunehmen war, geschah durch Eindampfen mit Salzsäure unter Zusatz von schwefliger Säure. Glatter vollzieht sich die Reduktion unter Anwendung von Hydrazinsulfat in schwach salzsaurer Lösung. Probeversuche mit Selensäure lieferten durchaus befriedigende Resultate.

Weit bequemer lassen sich aber Chlorür und Tetrachlorid auf Grund der folgenden von Berzelius aufgefundenen Umsetzungen mit Wasser analysieren.

I. Chlorür: $2\,Se_2Cl_2 + 2\,H_2O = SeO_2 + 3\,Se + 4\,HCl$

II. Tetrachlorid: $SeCl_4 + 2\,H_2O = SeO_2 + 4\,HCl.$

Während Selenchlorür mit Wasser unter Ausfallen von Selen reagiert, gibt Selentetrachlorid mit Wasser eine völlig klare Lösung. In den entstehenden wässrigen Flüssigkeiten kann aber Selen leicht vollkommen durch Hydrazin zur Abscheidung gebracht und nach Abfiltrieren die Salzsäure mittels Silber bestimmt werden. Praktisch wird wie folgt verfahren:

Man schliesst in ein Bombenrohr Wasser und, in einseitig geschlossenem Wägegläschen, Selenchlorür bzw. Selentetrachlorid ein. Beim langsamen Mischen der Substanzen erfolgt alsbald Reaktion. Es hat sich aber gezeigt, dass zur vollkommenen Abscheidung des amorphen Selens aus Chlorür Erwärmen im Wasserbade ratsam ist. Nach Ausspülen des Rohrinhaltes in ein Becherglas wird mit Hydrazinsulfat in der Hitze, jedoch ohne zu kochen, reduziert und das Selen im Goochtiegel abfiltriert. Im Filtrat kann man sich von der völligen Ausfällung durch Zusatz von etwas Hydrazinsulfat überzeugen. Nach Auswaschen

mit Wasser und Alkohol wird das Selen bei 110° getrocknet und gewogen. Im Filtrat kann man das Chlor mit salpetersaurem Silber auch ohne Zugabe von Salpetersäure ausfällen. Eine Reduktion von Silber ist bei Vermeidung von allzuviel Hydrazinsulfat und eines grossen Überschusses von Silbernitrat nicht zu befürchten. Eventuell könnte dasselbe durch Kochen des Chlorsilbers mit Salpetersäure entfernt werden.

1·2554 g Se_2Cl_2 gaben	0·8599 g *Se* und	0·3821 g *Cl*
Berechnet:	0·8672 „ „ „	0·3882 „ „
Differenz:	— 0·0073 g *Se* und	— 0·0061 g *Cl*
0·452 g $SeCl_4$ gaben	0·1599 g *Se* und	0·2888 g *Cl*
Berechnet:	0·1622 „ „ „	0·2902 „ „
Differenz:	— 0·0023 g *Se* und	— 0·0014 g *Cl*.

Analyse der durch Trennung der Mischung von der Zusammensetzung $SeCl_2$ erhaltenen Produkte.

A. Pauschalanalyse, ohne Abfiltrieren des auf Zusatz von Wasser abgeschiedenen Selens.

a. Festes, abfiltriertes Produkt:

0·7356 g Substanz gaben	0·3158 g *Se* und	1·6956 g *AgCl*
Gefunden:	42·93 % *Se*	56·99 % *Cl*
Berechnet für $SeCl_4$	35·84 „ „	64·16 „ „
„ „ $SeCl_2$	52·76 „ „	47·24 „ „

b. Abfiltrierte Flüssigkeit:

0·6427 g Substanz gaben	0·4392 g *Se* und	0·8304 g *AgCl*
Gefunden:	68·33 % *Se*	31·90 % *Cl*
Berechnet für Se_2Cl_2	69·08 „ „	30·92 „ „.

Das Filtrat besteht nach diesen Ergebnissen fast vollständig aus Selenchlorür. Der feste Rückstand aber durfte als ein mit Chlorür verunreinigtes Tetrachlorid angesehen werden.

B. Detaillierte Analysen des festen, abfiltrierten Produktes.

a. Besondere Bestimmung des durch Wasser in der Kälte abgeschiedenen Selens.

Vorstehende Auffassung wird auch durch weitere Analysen bestätigt, bei denen das nach Zusatz von Wasser abgeschiedene Selen abfiltriert und besonders gewogen wurde.

0·3411 g Substanz gaben:

I.	durch Abscheidung mit Wasser:	0·0306 g *Se*
II.	„ Reduktion des Filtrates:	0·1037 „ „
III.	„ Fällen aus dem Filtrat: 0·8290 g *AgCl* =	0·2050 „ *Cl*.

Aus I und II würden sich nach obigen Formelgleichungen (S. 4) berechnen:

$$0{\cdot}0591\,g\ Se_2Cl_2{}^{1)} + 0{\cdot}2609\,g\ SeCl_4{}^{2)} = 0{\cdot}3200\,g \text{ Mischung}$$

angewandt: = 0·3411 „ „

Differenz: — 0·0211 g „ .

Diese Differenz dürfte zum Teil dadurch veranlasst sein, dass bei dem in der Kälte vorgenommenen Versetzen des Präparates mit Wasser das Selen mit noch etwas Chlorür verunreinigt war.

Addiert man nämlich die als Selen abfiltrierte Substanz und das gefundene Chlor, so wird die angewandte Gesamtmischung zurückerhalten.

0·1343 g Selen + 0·2050 g Chlor = 0·3393 g statt
0·3411 „ Gesamtmischung.

b. Besondere Bestimmung des durch Wasser in der Hitze ausgeschiedenen Selens.

0·3910 g Substanz gaben:

I.	durch Abscheidung mit Wasser:	0·0183 g *Se*
II.	„ Reduktion des Filtrates:	0·1297 „ „
III.	„ Fällen aus dem Filtrat: 0·9207 g *AgCl* =	0·2276 „ *Cl*.

Daraus würde sich nach den mitgeteilten Formelgleichungen (vgl. S. 4 sowie S. 6 Anm. 1) u. 2)) berechnen:

$$0{\cdot}0353\,g\ Se_2Cl_2 + 0{\cdot}3449\,g\ SeCl_4 = 0{\cdot}3802\,g \text{ Mischung}$$

angewandt = 0·3910 g „

Differenz — 0·0108 g „

0·2322 g *Cl* statt gefunden 0·2276 g (Diff. — 0·0046 g *Cl*).

Das gesamte Verhalten der Selenchlormischung von der Pauschalzusammensetzung $SeCl_2$ spricht dafür, dass sie ein Gemisch ist von flüssigem Se_2Cl_2 und festem $SeCl_4$.

---

[1]) Berechnet aus: 0·0306 g *Se* direkt gefällt
+ 0·0102 „ „, welches als selenige Säure in Lösung gegangen sein muss,
= 0·0408 g *Se*

entsprechend der Gleichung:

$$2\,Se_2Cl_2 + 2\,H_2O = SeO_2 = 3\,Se + 4\,HCl.$$

[2]) Berechnet aus: 0·1037 g *Se* des Filtrates,
— 0·0102 „ „ „ „ aus Se_2Cl_2,
= 0·0935 g *Se*

entsprechend der Gleichung:

$$SeCl_4 + 2\,H_2O = SeO_2 + 4\,HCl.$$

Behandlung von Selenchlorür mit grossem Überschuss von Chlor.

Die Fähigkeit des Schwefels, sich mit 6 Atomen Fluor zu verbinden, legte die Frage nahe, ob Selen noch mit mehr als 4 Atomen Chlor sich vereinigen könne. In einem Glasrohr mit seitlich angeschmolzener Vorlage, welches in einem Dewar-Gefäss mit einer Alkoholkohlensäuremischung auf — 78° abgekühlt war, kondensierte man über flüssigem Selenchlorür Chlor in grossem Überschuss. Dasselbe bildete auch in der Kälte alsbald festes Selentetrachlorid, welches sich in dem siedenden Chlor nicht auflöste. Bei allmählichem Erwärmen entwich zunächst das überschüssige Chlor und dann sublimierte ohne vorhergehendes Schmelzen während ständigen Durchleitens von Chlor das Tetrachlorid in die mit Eis gekühlte Vorlage. Die Analyse des Sublimates bestätigte dasselbe als $SeCl_4$.

0·2497 Subst. gaben 0·0896 g *Se* und 0·160 g *Cl*
Ber. für $SeCl_4$: 0·0897 g *Se* und 0·160 g *Cl*.

Verhalten des Selenchlorürs beim Abkühlen.

Bei der Untersuchung des analogen Schwefelchlorürs liess sich feststellen, dass dasselbe nach Aufheben der Unterkühlung durch Einimpfen bei — 75° bis — 76° glatt kristallinisch erstarrte und sogar zur Ausführung von kryoskopischen Versuchen sich geeignet erwies. Selenchlorür dagegen zeigte beim Abkühlen in einem Petrolätherbad mit Alkoholkohlensäuremischung bis auf — 78° keinerlei Kristallisation, sondern ging allmählich in eine dicke, zähflüssige Masse über, welche mit einem Glasrührer nicht mehr bewegt werden konnte. Auch beim weiteren Abkühlen unter Anwendung von flüssiger Luft zunächst bis 150° und endlich beim direkten Eintauchen des Gefrierrohres in flüssige Luft trat keine Kristallisation ein. Ob hier nur Unterkühlungserscheinung oder vielleicht auch, in Analogie mit SCl_2, Polymerisation vorliegt, steht dahin.

Bestimmung von Molekulargewichten des Selenchlorürs und Selentetrachlorides.

Das Molekulargewicht des Selenchlorürs habe ich bereits früher mit F. Junker[1]) durch kryoskopische Versuche in Äthylenbromidlösung der Formel Se_2Cl_2 entsprechend gefunden. Zu gleichem Ergebnis war Chabrié vorher durch Dampfdichtebestimmung gelangt.

Für Selentetrachlorid, welches bei der Dampfdichtebestimmung auf Dissociation deutende Werte geliefert hatte, liess sich kein geeignetes

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 296 (1909).

Lösungsmittel finden. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosgen, Äthylchlorid, Benzoylchlorid und flüssigem Chlor löste sich die Substanz nicht oder nicht genügend, Mono- und Trichloressigsäure reagierten unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Benzolsulfochlorid nahm $SeCl_4$ anscheinend unzersetzt mit schwacher Gelbfärbung auf, alsdann zeigten rotbraune und grüne Färbungen das Auftreten von chemischen Veränderungen an. Von Phosphoroxychlorid, welches als Mittel zum Umkristallisieren empfohlen worden ist, wird das Tetrachlorid nur in der Hitze etwas reichlicher aufgenommen. Beim Sieden tritt aber in kurzer Zeit Braunfärbung ein, welche auf Einleiten von Chlor wieder verschwindet, ein Zeichen, dass Chlor abgespalten war.

Indes schien es, als ob Eisessig ein geeignetes Lösungsmittel sei; er löste Selentetrachlorid bei 60—65° zu einer farblosen Flüssigkeit, die auch in der Kälte klar blieb. Ein reines bei 16·5° schmelzendes Präparat von Eisessig lieferte die folgenden Werte:

$K = 39°$. Kryoskopische Bestimmungen von $SeCl_4$ in Eisessig.
$SeCl_4 = 221$.

	Eisessig g	$SeCl_4$ insgesamt g	$SeCl_4$ auf 100 g Eisessig	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
I	20·3	0·1337	0·658	0·180	142·6
I	20·3	0·2209	1·09	0·295	144·1
I	20·3	0·3112	1·53	0·409	145·9
I	20·3	0·5504	2·71	0·713	148·2
I	20·3	0·7902	3·89	1·00	151·7

Die zu niedrigen Werte deuten auf chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel oder eine teilweise Dissociation; auch die Empfindlichkeit des Selentetrachlorides gegen Wasser kann die kleineren Werte mit veranlasst haben.

Verhalten des Schwefels und Selens gegen Brom.

a. Schwefel.

Kryoskopische Bestimmungen des Schwefels in gefrierendem Brom hatten mir nach Versuchen mit P. Geib[1]) Molekularwerte ergeben, die eine Aufspaltung des Schwefelmoleküls bis S_2 bewiesen. Auch in siedendem Brom zeigt der Schwefel keine Neigung zur Aufspaltung des Moleküls über S_2 hinaus.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 98 (1906).

In der folgenden Tabelle sind ebullioskopische Versuchsergebnisse mitgeteilt, welche von Wasser befreites und fraktioniertes Brom ergaben.

$K = 52^\circ$. Ebullioskopische Bestimmungen von Schwefel in Brom.
$S_2 = 64$.
Füllmaterial: Silbergranalien.

	Brom g	Schwefel insgesamt g	Schwefel in 100 g Brom	Erhöhung	Mol.-Gew. ber. auf Schwefel
I	42·0	0·0666	0·159	0·132	62·5
I	42·0	0·1076	0·256	0·203	65
I	42·0	0·1745	0·415	0·319	67·7
I	42·0	0·2863	0·682	0·511	69
I	42·0	0·4017	0·956	0·721	69

b. Selen.

Kryoskopische Bestimmungen des Selens in Brom scheiterten an der geringen Löslichkeit. Die erhaltene Maximalerniedrigung betrug 0·04°, was einem Gehalt von 0·082% Selen entsprechen dürfte.

Bei ebullioskopischen Versuchen mit gereinigtem Brom und Merckschem metallischem Selen, das zu feinem Pulver zerrieben und in Tabletten übergeführt war, sind die folgenden Werte erhalten worden.

$K = 52^\circ$. Ebullioskopische Bestimmungen von Selen in Brom.
$Se = 79$; $Se_2 = 158$.
Füllmaterial: Silbergranalien.

	Brom g	Selen insgesamt g	Selen in 100 g Brom	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
I	49·2	0·1438	0·292	0·153	99·2
I	49·2	0·4611	0·937	0·442	110·2
II	46·5	0·0796	0·171	0·078	114
II	46·5	0·1950	0·419	0·175	125
II	46·5	0·3427	0·737	0·297	129

Auch in siedendem Brom löst sich Selen nur in geringer Menge. Die Maximalerhöhung betrug 0·321°, entsprechend einem Gehalt von etwa 0·8% Selen. Die Versuchsreihe II ist deshalb mit kleineren Pastillen ausgeführt worden. Während Schwefel durch Brom nur bis zu Molekülen S_2 aufgespalten wird, geht beim Selen die Aufspaltung weiter und es entstehen offenbar z. T. auch Moleküle mit Einzelatomen. Da sich Selentetrabromid bei 75—80° bereits in Selenbromür und Brom

spaltet[1]), dürfte es in den vorstehenden Versuchen zur Bildung eines gelösten Gemenges von Selenbromür und Selentetrabromid kommen.

Für die Entstehung von Selentetrabromid spricht auch die Beobachtung von kleinen Mengen Sublimat im Siedeapparat.

Selenchlorür gab mit siedendem Brom unter lebhafter Reaktion die Abscheidung eines festen Körpers; auch Selentetrachlorid blieb nicht unverändert, wie sich daraus schliessen lässt, dass keine Siedepunktserhöhungen, sondern -erniedrigungen auftraten.

Zusammenfassung.

Während bei Schwefel und Chlor die Existenz der Verbindungen S_2Cl_2 (Siedep. 137—138°), SCl_2 (Siedep. 59°), SCl_4 (nur in festem Zustande rein dargestellt und in offenen Gefässen bei — 30° bis — 20° unter Zersetzung schmelzend) nachgewiesen werden konnte, bildet Selen nur die Verbindungen Se_2Cl_2 und $SeCl_4$.

Für die durch Analogieschlüsse naheliegende Verbindung $SeCl_2$ spricht auch nicht eine Beobachtung. Es wäre aber umgekehrt verfehlt, aus dem Fehlen der Verbindung $SeCl_2$ Rückschlüsse auf die Nichtexistenz der analogen Schwefelverbindungen SCl_2 machen zu wollen.

Das Verhalten des Selens gegen Chlor weicht vielfach von demjenigen des Schwefels ab. Während Schwefel in verflüssigtem Chlor (Siedep. — 33°) sich ohne Aufspaltung seiner grossen Moleküle (S_8) auflöst und erst allmählich Moleküle S_2Cl_2 bildet, die keine Neigung zur höheren Chlorierung beim Siedepunkt des flüssigen Chlors zeigen, wird Selen von siedendem Chlor lebhaft angegriffen und geht alsbald in weisses, ungelöstes Selentetrachlorid über.

Schwefelchlorür siedet fast unzersetzt bei 137—138°, während Selenchlorür beim Versuche seiner Destillation im Vakuum bei 73—80°, trotz Vermeidung von Überhitzung durch Anwendung von elektrischer Heizung, in Selen und Selentetrachlorid zerfällt.

Gegenüber dem Schwefel kehrt sich also die Beständigkeit der Chlorverbindungen um; Schwefeltetrachlorid ist nur bei weit unter 0° liegenden Temperaturen beständig, Selentetrachlorid lässt sich über freier Flamme anscheinend unverändert sublimieren. Eine höher chlorierte Verbindung als $SeCl_4$ konnte nicht gewonnen werden.

In seinem kryoskopischen Verhalten ist für das Schwefelchlorür charakteristisch, dass es beim Abkühlen öligflüssig bleibt und nach leichter Behebung von Unterkaltungserscheinungen bei — 80° einheit-

[1]) Vgl. Moissan, Traité de chimie minérale. Paris 1904. T. I. p. 474.

lich kristallinisch erstarrt, während Selenchlorür beim Abkühlen nach und nach sehr zähflüssig wird und bis jetzt nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Mit Wasser zersetzen sich die Selenchloride entsprechend den Gleichungen:

$$2\,Se_2Cl_2 + 2\,H_2O = SeO_2 + 3\,Se + 4\,HCl$$

und:

$$SeCl_4 + 2\,H_2O = SeO_2 + 4\,HCl.$$

Auf Grund dieser Umsetzungen lassen sich Selenchlormischungen bequem auf ihren Gehalt an Selenchlorür und Selentetrachlorid analysieren.

Zur Abscheidung des Selens aus seleniger bzw. Selensäure hat sich die Anwendung von Hydrazinsulfat in schwachsaurer Lösung bewährt.

Durch siedendes Brom wird aus Schwefel nur Bromür, S_2Br_2, gebildet, während bei Selen Mischungen von S_2Br_2 und $SeBr_4$ entstehen.

Auf eine weitgehende Verschiedenheit in der Beständigkeit der Verbindungen von Selen und Schwefel ist vor einiger Zeit auch von A. von Bartal[1]) hingewiesen worden.

Herrn Dr. Theod. Klopfer sei auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung der verbindlichste Dank ausgesprochen.

[1]) Chemiker-Ztg. **31**, 347 (1907).

Leipzig, Laborat. f. angew. Chemie,
den 21. Juni 1909.

Eine neue Methode, grosse Mischungs- und Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen.

Von

Carl Benedicks.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Die Ionenreaktionsgeschwindigkeiten messend zu verfolgen, muss als eine wichtige Aufgabe der Chemie hingestellt werden. Ein sehr interessanter Versuch in dieser Richtung wurde vor kurzem von R. Abegg und J. Neustadt[1]) gemacht.

Es wurden bei tiefen Temperaturen absolut-äthylalkoholische Lösungen von *HCl* und *LiOH* mit einfachen Mitteln möglichst schnell gemischt — die Mischung beanspruchte etwa $^1/_2$ Minute — und dann die Leitfähigkeit auf gewöhnliche Weise bestimmt. Eine nicht stattgefundene Neutralisation müsste sich durch höhere Leitfähigkeit kundgeben, allein bei -80^0 fand sich davon keine Spur und bei -100^0 nur eine mögliche Andeutung.

Es ist einleuchtend, dass für solche Studien eine wesentlich verfeinerte Methode sehr wünschenswert ist. Und da die Mischungsgeschwindigkeit der Lösungen von wesentlicher Bedeutung ist, wäre es zu wünschen, dass die Methode auch eine Messung derselben erlaubte.

Im folgenden soll eine solche Methode beschrieben werden nebst einigen Bestimmungen; da mehrere sehr beträchtliche Schwierigkeiten sich geltend machen, die das Resultat beeinträchtigen könnten, wird Hauptgewicht darauf gelegt, diese Fehlerquelle etwas eingehend zu behandeln.

Prinzip der Methode ist: Unter möglichst konstanten Bedingungen zwei sehr kleine Flüssigkeitsmengen schnell zusammen zu bringen, und auf photographischem Wege die zeitlichen Veränderungen der Leitfähigkeit zu registrieren.

Die benutzte Versuchsanordnung war die folgende (Fig. 1):

---

[1]) R. Abegg und J. Neustadt: Ein Versuch, die Geschwindigkeit der Neutralisation bei tiefen Temperaturen zu messen. Z. f. Elektroch. **14,** 2 (1908).

A ist, wie später näher angegeben, eine Vorrichtung, die einen regelmässigen Wechselstrom liefert. *B* ist der Mischungsapparat, dessen Elektroden b_1 und b_2 mit *A* verbunden sind unter Zwischenschalten eines konstanten Widerstandes *W*. Durch einen an *W* angelegten Saitengalvanometer *C* nebst photographischen Registrierapparat *D* (Edelmann) werden dann die schnellen Veränderungen der von dem Widerstand *X* der Flüssigkeit in *B* abhängigen Stromstärke aufgezeichnet.

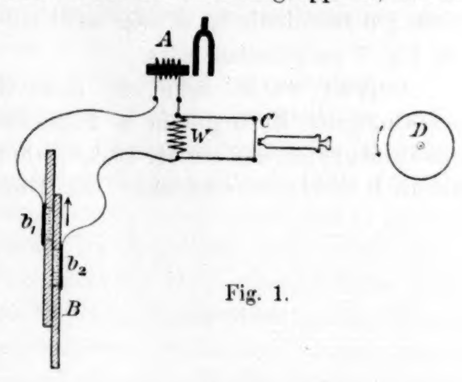


Fig. 1.

Nun seien die wichtigsten Teile der Versuchsanordnung näher beschrieben.

A. Methode zur Erzeugung eines gleichmässigen Wechselstromes.

Als Wechselstromquelle versuchte ich zuerst ein gewöhnliches kleines Induktorium mit federndem Kontakt von Fr. Köhler, Leipzig zu benutzen, dass einen sehr schönen „Mückenton" lieferte. Für den vorliegenden Zweck war jedoch dieser Strom unbrauchbar. Fig. 2[1]) zeigt den charakteristischen Verlauf des Stromes bei dem Mückenton: eine kleine sinusähnliche Schwingung von (hier) etwa 850 Doppelschwingungen in der Sekunde, überlagert von sehr grossen und unregelmässigen Schwankungen.

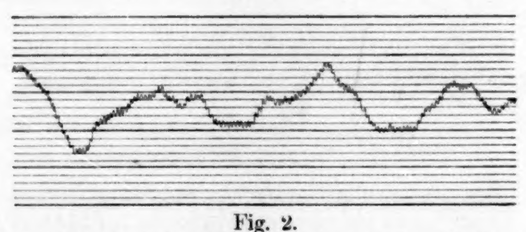


Fig. 2.
Induktorium. *Fr. Köhler*: „Mückenton". Abszisse: 1 mm = 0,0030 sec.

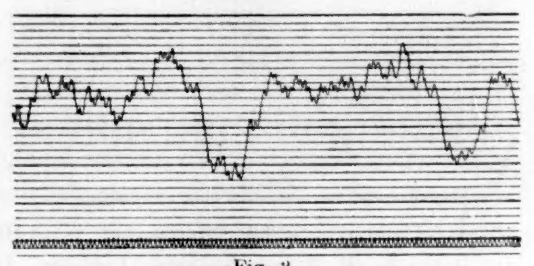


Fig. 3.
Fadenbrecher nach *Nernst*, *W. Apel*.
Untere Kurve: Stimmgabel von 500 Doppelschw.

Ein Fadeninduktorium nach Nernst von

[1]) Leider erlaubte die beschränkte Zeit nicht die Wiedergabe der Registrierungen in Lichtdruck; die sorgfältigst hergestellten Zeichnungen geben jedoch die Einzelheiten der Kurven recht gut wieder.

W. Apel, Göttingen, ergab die Stromkurve Fig. 3. Der Strom ist sehr unregelmässig; es sei jedoch bemerkt, dass das Induktorium zurzeit nicht gut funktionierte, so dass wohl ein etwas gleichmässigeres Resultat als Fig. 3 zu erhalten wäre.

Geprüft wurde dann ein elektrodynamischer Fadenunterbrecher (schwingender Messingdraht in konstantem Magnetfelde) nach Livingstone-Morgan, den ich der Liebenswürdigkeit von Professor J. Livingstone R. Morgan verdanke. Der Unterbrecher ist in der Werkstatt seines Laboratoriums hergestellt. Im Primärstrom eines Induktoriums eingeschaltet, ergab dieses Instrument den in Fig. 4 dargestellten Sekundärstrom. Wie ersichtlich, ist dieser bedeutend regelmässiger als die vorigen; für den vorliegenden Zweck ist er allerdings nicht brauchbar. — Ein rotierender Quecksilberunterbrecher von H. Boas, Berlin, ergab einen Sekundärstrom wie auf Fig. 5 ersichtlich. Viel regelmässiger als die vorigen, zeigt dieser Strom jedoch eine gewisse Doppelperiodizität, und ist gleichfalls für unsern Zweck nicht zu gebrauchen.

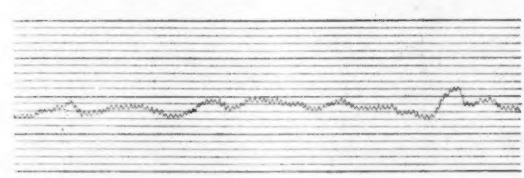


Fig. 4.
Fadenunterbrecher von *Livingstone R. Morgan.*
Abszisse : 1 mm = 0·0030 sec.

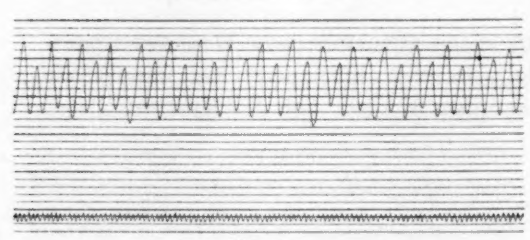


Fig. 5.
Rot. Quecksilberunterbrecher, *H. Boas.*
Untere Kurve: Stimmgabel von 500 Doppelschw.

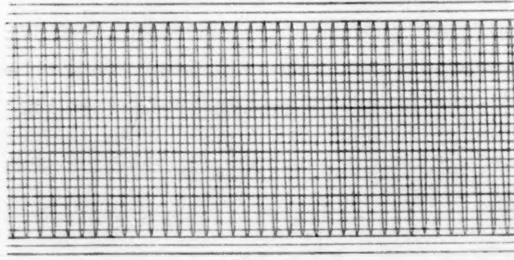


Fig. 6.
Anordnung des Verf. Abszisse: 1 mm = 0·0054 sec.

Versucht wurde dann als Primärunterbrecher eine elektromagnetische Stimmgabel von 100 Doppelschwingungen in der Sekunde (E. Zimmermann, Leipzig). Der Sekundärstrom war jedoch auch sehr unregelmässig.

Es gelang nun auf folgende Weise mit dieser Stimmgabel einen Wechselstrom zu gewinnen, der an Regelmässigkeit nichts zu wünschen übrig liess. Der Primärkreis des Induktoriums wird mit einem kon-

stanten Strom gespeist (feste Kontakte!). Nahe an dem einen Ende des Eisenkerns wird die Stimmgabel aufgestellt (vgl. Fig. 1); durch ihre harmonische Bewegung wird im Sekundärkreis ein regelmässiger sinusoider Strom erhalten. Siehe Fig. 6.

Für ein regelmässiges Resultat ist folgendes zu beobachten:

1. Sämtliche Klemmen müssen sehr fest angeschraubt sein.

2. Die Stimmgabel wird, um die Unregelmässigkeit des Kontaktes zu mindern, mit verhältnismässig hoher Spannung (nicht unter 10 Volt) in Schwingung gehalten, unter Einschaltung eines beträchtlichen Ballastwiderstandes. Die Justierschraube des Kontaktes muss soweit zugeschraubt werden, dass Berührung während eines grossen Teiles jeder Schwingung stattfindet; die beste Stellung für gleichmässigsten Elektromagnetstrom ist mit einem eingeschalteten Ampèremeter herauszufinden.

3. Induktorium und Stimmgabel müssen recht fest aufgestellt sein; irgendwelche beweglichen Eisenteile müssen entfernt werden.

Unter diesen Bedingungen wird ein sehr regelmässiger Wechselstrom erhalten, dessen Schwankungen nicht 0·5 % übersteigen. Es ist zu bemerken, dass diese Methode darauf beruht, dass die unvermeidlichen Schwankungen im Strom des Unterbrechers durch die grosse Masse der Stimmgabel unschädlich gemacht werden. Um noch konstantere Bedingungen, wenn nötig, herbeizuführen, könnte die strominduzierende (möglichst schwere) Stimmgabel nicht direkt, sondern von einer anderen synchronen elektromagnetischen Stimmgabel in Betrieb gehalten werden; als Regulator der schliesslichen Stromamplitude würden dann die trägen Massen beider Stimmgabeln eintreten.

Für den vorliegenden Registrierungszweck ausgezeichnet ist, dass die Periode des Wechselstromes genau konstant ist und direkt als Zeitskala dienen kann (bei stationärem Stromzustand).

Zur Erhaltung regelmässiger Wechselströme benutzt man ja seit langem den Sinusinduktor oder ähnliche rotierende Instrumente. Wenn genau gearbeitet, können diese ja auch sehr gleichmässigen Strom liefern, aber dabei kommt die Schwierigkeit hinzu, die Rotationszeit genau konstant zu erhalten, und die Anschaffungskosten sind verhältnismässig ja recht bedeutend. Ich glaube deshalb, dass diese Beschreibung der obigen, billigen und genauen Anordnung von Nutzen sein kann.

B. Untersuchung des Stromverlaufes bei schnellen Widerstandsänderungen; Registrierungen mit dem Saitengalvanometer.

Da die registrierte Stromamplitude als ein Mass der Leitfähigkeit $1/X$ der Flüssigkeit dienen soll und diese schnell verändert wird,

ist es unerlässlich, zu untersuchen, ob schnelle Variationen des Widerstandes X auch von der Galvanometersaite richtig wiedergegeben werden, und inwieweit die Stromamplitude wirklich ein Mass der Leitfähigkeit ist.

Der Stromkreis ist nach dem obigen der folgende (Fig. 7): A stellt die Wechselstromquelle dar, W ist der konstante Widerstand, an dem das Saitengalvanometer (vom Widerstande w) angeschlossen ist; X ist der Elektrolytwiderstand, an dem ev. ein Kondensator als parallel geschaltet zu denken ist (Kapazität c_1 des Widerstandsgefässes). Wir wollen untersuchen, wie eine durch die Taste B herbeigeführte, plötzliche Veränderung des Widerstandes von ∞ bis auf den konstanten Wert X auf den Verlauf des entstehenden Stromes einwirkt.

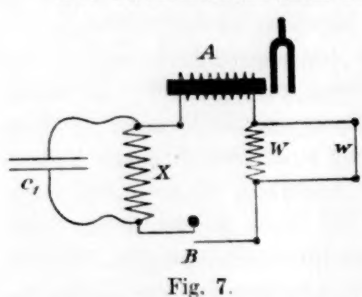


Fig. 7.

Setzen wir R = dem gesamten Ohmschen Widerstand und
L = dem Selbstinduktionskoeffizienten des Kreises.

Die allgemeine Gleichung für einen Stromkreis mit Ohmschen Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität ist:

$$RJ + L\frac{dJ}{dt} + \frac{1}{c}\int J dt = V,$$

wo J = Stromstärke zur Zeit t,
und V = angelegte Spannung.

In der Formel ist die Kapazität c als in Serie geschaltet vorausgesetzt, es ist deshalb hier $c = \infty$ zu setzen.

Registrierungen, die ausgeführt wurden mit und ohne Kapazität c_1 (Fig. 7) von derselben Grösse wie diejenige des Widerstandsgefässes (mit C_2H_5OH gefüllt), ergaben bei festem Widerstand X, dass der Einfluss von c_1 unmerklich ist; wir sind also berechtigt, bei der mathematischen Behandlung die kleine parallelgeschaltete Kapazität c_1 zu vernachlässigen.

Die elektromotorische Kraft V kann mindestens sehr annähernd als Sinusfunktion geschrieben werden: $V = A \sin (nt + \delta)$ (wo n = Frequenz, δ = Anfangsphase, A = Maximalamplitude), und wir erhalten somit die Gleichung:

$$RJ + L\frac{dJ}{dt} = A \sin (nt + \delta). \tag{1}$$

Die generelle Lösung dieser Differentialgleichung ist die folgende:

$$J = Ke^{-\frac{R}{L}t} + \frac{A}{\sqrt{R^2 + n^2L^2}} \sin (nt + \delta - \varphi), \tag{2}$$

wo:
$$\varphi = \operatorname{arc\,tg} \frac{nL}{R},$$

und K = eine arbiträre Konstante, die aus den Anfangsbedingungen zu bestimmen ist.

Wie ersichtlich, addiert sich allgemein zum periodischen Glied noch eine Exponentialfunktion. Um K zu bestimmen, setzen wir zur Abkürzung:

$$a = \frac{A}{\sqrt{R^2 + n^2 L^2}}$$

und rechnen die Zeit t vom Augenblicke des Stromschliessens. Dann ist für $t = 0$, $J = 0$, und wir bekommen aus (2):

$$K = -a \sin(\delta - \varphi).$$

Für $\delta = \varphi$ wird $K = 0$
„ $\delta = \varphi + 90^0$ „ $K = -a$
„ $\delta = \varphi + 180^0$ „ $K = 0$
„ $\delta = \varphi + 270^0$ „ $K = +a$.

Für die numerische Berechnung muss man die Widerstände und die Selbstinduktion der Leitung kennen.

Bei einigen später angeführten Registrierungen hatte ich (Fig. 7):

W = 100 Ohm,
w = 800 „
X = 1 500 „ ,
wozu noch der Widerstand von A = 180 „ hinzukommt.

Hieraus berechnet sich der totale Ohmsche Widerstand R:

$$R = 1\,769 \text{ Ohm} = 176{\cdot}9 \,.\, 10^{10} \text{ cm/sec.}$$

Der Induktionskoeffizient von A wurde nach der Dornschen Methode bestimmt. Es ergab sich:

$$L = 0{\cdot}306 \text{ Henry} = 3{\cdot}06 \,.\, 10^8 \text{ cm.}$$

Diese Werte in (2) eingesetzt, ergaben:

$$J = Ke^{-5{\cdot}8\,.\,10^3 t} + 5{\cdot}64 \,.\, 10^{-13} \sin(nt + \delta - 6{\cdot}2^0); \quad (3)$$

dabei ist $A = 1$ gesetzt; entsprechend der Schwingungszahl der Stimmgabel ist $n = 200\,\pi$; t ist in Sekunden gerechnet.

Für $\delta = \varphi$ und $\delta = \varphi + 90^0$ ist der Strom nach (3) in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Wie ersichtlich, hat das Exponentialglied einen sehr geringen Einfluss; die Phasendifferenz φ ist ebenfalls sehr gering.

Die Gleichung (2), bzw. (3) stellt nun den Strom dar, der im Stromkreise bei plötzlichem Schliessen zustande kommt. Um festzustellen,

wie nun die Galvanometersaite diesem Strome Folge leistet, hat man ihre Bewegungsgleichung zu lösen:

$$M\frac{d^2x}{dt} + F\frac{dx}{dt} + Cx = Ke^{-\frac{R}{L}t} + a \sin(nt + \delta - \varphi). \tag{4}$$

Hier bedeutet:

M den Trägheitskoeffizient der Saite,
F „ Dämpfungsfaktor,
C die Direktionskraft (Saitenspannung) und
x den zur Zeit t stattfindenden Ausschlag.

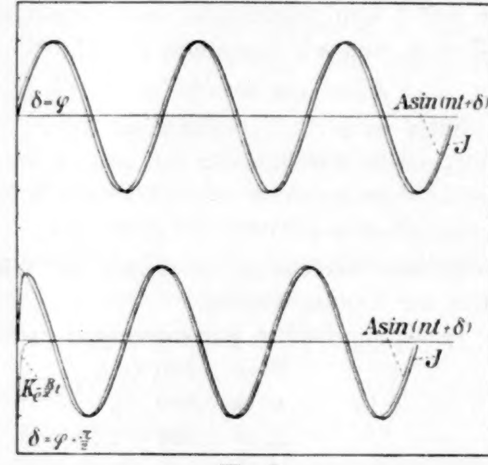


Fig. 8.

Die generelle Lösung von (4) ergibt sich zu:

$$x = K_1 e^{-\alpha_1 t} + K_2 e^{-\alpha_2 t} + \frac{K}{M\left(\frac{R^2}{L^2} - \frac{F}{M}\frac{R}{L} + \frac{C}{M}\right)} e^{-\frac{R}{L}t} + \tag{5}$$

$$+ \frac{a}{M\left[\frac{F}{M} n \sin\psi + \left(\frac{C}{M} - n^2\right)\cos\psi\right]} \sin(nt + \delta - \varphi - \psi),$$

wo

$$\psi = \operatorname{arg\,tg} \frac{\frac{F}{M} n}{\frac{C}{M} - n^2}, \tag{5a}$$

und:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{F}{2M} - \sqrt{\frac{F^2}{4M^2} - \frac{C}{M}} \\ \alpha_2 &= \frac{F}{2M} + \sqrt{\frac{F^2}{4M^2} - \frac{C}{M}} \end{aligned}\right\}. \tag{5b}$$

K_1 und K_2 sind die beiden arbiträren Konstanten der Lösung. Die generelle Lösung (5) ergibt uns sofort die für den vorliegenden Zweck wichtige Auskunft, dass die Amplitude der periodischen Bewegung von der Zeit unabhängig ist, oder dass sie vom ersten Anfang an einen konstanten Wert annimmt. Über die periodische Funktion überlagern sich drei verschiedene Exponentialglieder, deren Werte noch festzustellen sind, die aber nur einseitige Ausschläge bewirken können, wie später näher angegeben wird.

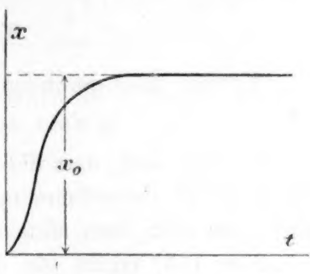


Fig. 9.

Zur Bestimmung der Konstanten des Instrumentes F/M und C/M (für die benutzte Saite bei unveränderter Spannung) machte ich wie bei einer früheren Arbeit[1]) besondere Registrierungen in der Weise, dass der Wechselstrom von A (Fig. 7) durch eine konstante Spannung V_0 ersetzt wurde. Beim plötzlichen Schliessen des Stromes bei B erhält man dann mit dem Saitengalvanometer Registrierungen von der Form, wie es dies Fig. 9 angibt[2]).

Diese Kurven liessen sich durch die empirische Gleichung:

$$x = 16{\cdot}65\,(1 - 1{\cdot}76\,e^{-0{\cdot}174\,t} + 0{\cdot}76\,e^{-0{\cdot}403\,t}) \tag{6}$$

genügend gut darstellen; hier bedeutet x den Ausschlag in mm. Die Einheit von t ist die Zeit für die fortschreitende Bewegung des Registrierpapieres um 1 mm (3·25 mm entsprach 0·01 Sek.).

Die Bewegungsgleichung der Galvanometersaiten ist in diesem Falle:

$$M\frac{d^2x}{dt^2} + F\frac{dx}{dt} + Cx = V_0,$$

wo V_0 die konstante Spannung ist, die schliesslich den Ausschlag x_0 bewirkt. Beachtet man, dass für $t = 0$ die Saite in ihrer Ruhelage sich befindet, also $x = 0$ und $dx/dt = 0$, so findet sich für diesen Fall die partikuläre Lösung:

$$x = x_0\left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}\,e^{-\alpha_1 t} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}\,e^{-\alpha_2 t}\right), \tag{7}$$

wo α_1 und α_2 die in (5b) angegebene Bedeutung haben.

Die empirische Gleichung (6) ergibt $\alpha_1 = 0{\cdot}174$ und $\alpha_2 = 0{\cdot}403$; hieraus berechnet sich nach (5b):

[1]) C. Benedicks, Experimental Researches on the Cooling Power of Liquids, .. Journ. Iron and Steel Inst. 1908: II, 153.

[2]) Die Saite war ein von mir eingesetzter Wollastondraht mit verhältnismässig grosser Masse.

$$\frac{F}{M} = 0{\cdot}577 \quad \text{und} \quad \frac{C}{M} = 0{\cdot}070. \tag{7}$$

Da die verwendete Stimmgabel 100 Doppelschwingungen pro sec machte und als Zeiteinheit in diesem Falle die Zeit genommen wurde, welche einer Fortbewegung des Papieres um 1 mm entsprach (0·01 sec = 3·25 mm), berechnet sich die Frequenz:

$$n = \frac{2\pi}{3{\cdot}25} = 1{\cdot}93.$$

Werden diese gefundenen Werte in (5a) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\operatorname{tg}\psi = -0{\cdot}304 \quad \text{und} \quad \psi = 163^0.$$

Es zeigt sich, dass die Phasenverschiebung der Saite ψ zum Strom schon bei 13 Doppelschwingungen in der sec den Wert $\psi = 90^0$ erreicht, um sich dann allmählich dem Höchstwert von 180^0 zu nähern.

$\psi = 163^0$ ergibt für den Koeffizienten des periodischen Gliedes:

$$\frac{a}{M}\,\frac{1}{\frac{F}{M}\,n\sin\psi + \left(\frac{C}{M} - n^2\right)\cos\psi} = \frac{1}{3{\cdot}81}\,\frac{a}{M}.$$

Der Koeffizient des dritten Terms der rechten Seite von (5) wird in maximo (wenn $K = a$):

$$\frac{K}{M}\,\frac{1}{\frac{R^2}{L^2} - \frac{F}{M}\frac{R}{L} + \frac{C}{M}} = \frac{1}{33{\cdot}6\,.\,10^6}\,\frac{a}{M}.$$

Wir sehen also, dass dieses Glied in unserem Falle völlig zu vernachlässigen ist.

Wir haben nun die beiden arbiträren Konstanten K_1 und K_2 aus den Anfangsbedingungen $x = 0$ und $dx\,|\,dt = 0$ für $t = 0$ zu bestimmen, und schreiben die Gleichung (5):

$$x = K_1 e^{-\alpha_1 t} + K_2 e^{-\alpha_2 t} + d\,.\sin\,(nt + \delta - \chi), \tag{8}$$

wobei:

$$d = \frac{1}{3{\cdot}81}\,\frac{a}{M}$$

und:

$$\chi = \varphi + \psi = 6{\cdot}2^0 + 163^0 = 169{\cdot}2^0$$

gesetzt wird. K_1 und K_2 erhält man dann aus:

$$\left.\begin{aligned} K_1 + K_2 + d\,.\sin\,(d - \chi) &= 0 \\ \alpha_1 K_1 + \alpha_2 K_2 - d\,.\,n\,.\cos\,(d - \chi) &= 0 \end{aligned}\right\}. \tag{9}$$

K_1 und K_2 sind also von der Anfangsphase δ abhängig.

Um den Einfluss der zwei Exponentialglieder von (8) zu beurteilen, wollen wir folgende numerische Werte von K_1 und K_2 für einige Werte

von δ angeben; dabei ist (wie in der Zeichnung Fig. 10) die Schwingungsamplitude $d = 20{\cdot}00$ gesetzt.

δ	K_1	K_2
χ	$-168{\cdot}5$	$+168{\cdot}5$
$\chi + 45°$	$-144{\cdot}0$	$+129{\cdot}9$
$\chi + 90$	$-35{\cdot}2$	$+15{\cdot}2$
$\chi + 135$	$+94{\cdot}5$	$-108{\cdot}6$
$\chi + 180$	$+168{\cdot}5$	$-168{\cdot}5$

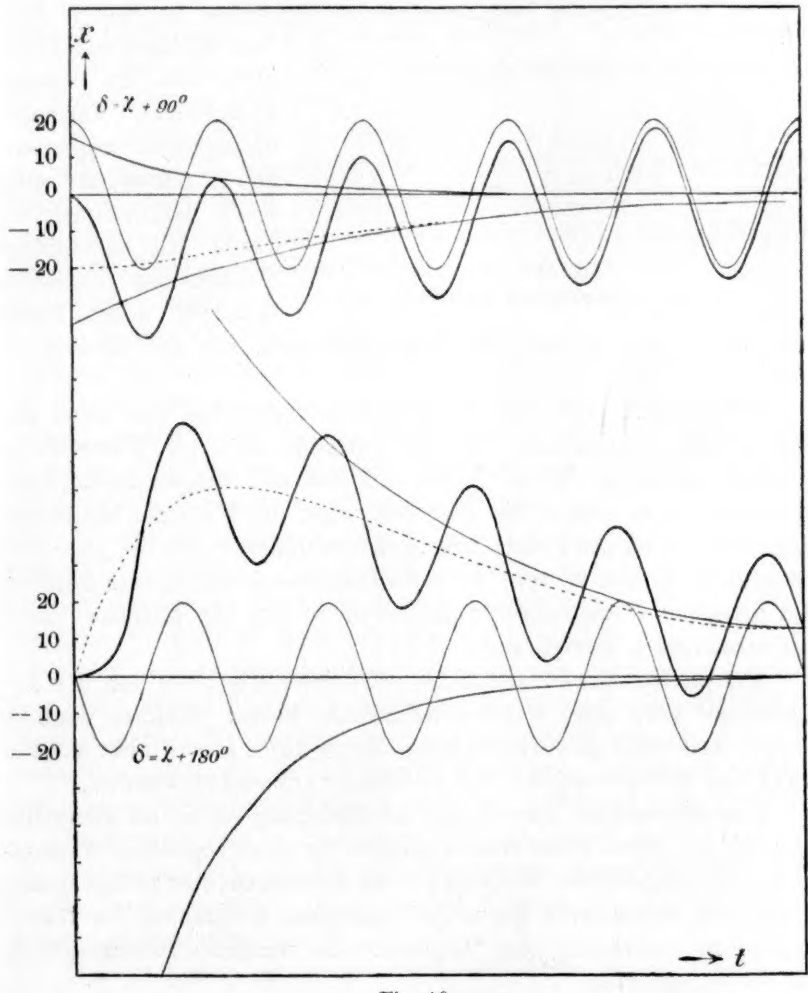


Fig. 10.

Für die Werte $\delta = \chi + 90^0$ und $\delta = \chi + 180^0$ sind die verschiedenen Glieder von (8) in Fig. 10 graphisch dargestellt; die resultierenden Kurven sind stark ausgezogen; die gestrichene Kurve ist die Summe der beiden Exponentialglieder, die auch einzeln angegeben sind.

Wie ersichtlich, kann diese Summe sehr beträchtliche Werte annehmen, so dass die resultierende Kurve stark zur Seite abgelenkt wird.

Die Berechnung zeigt, dass die Ablenkung ein Maximum erreicht (bei der oben dargestellten Halbperiode) für $\delta = \chi + 11{\cdot}8^0$; dabei ist $K_1 = -173$ und $K_2 = +169$ mm.

Als experimentelle Bestätigung dieser Ergebnisse der Theorie wurden Galvanometerkurven unter den im vorigen angegebenen Versuchsbedingungen registriert. Fig. 11 reproduziert eine solche Registrierung, erhalten bei plötzlichem Stromschluss: dieselbe entspricht einer Phase von etwa $\delta = \chi + 190^0$; die Übereinstimmung mit der Theorie ist offenbar.

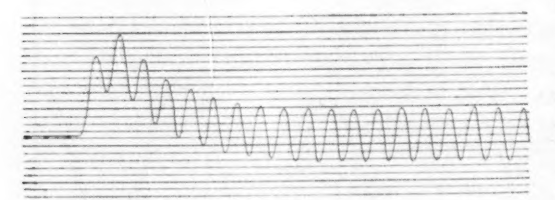


Fig. 11.
Stromkurve bei plötzlichem Schliessen.

Diese Deduktionen und experimentelle Verifikation sind unter der Voraussetzung gewonnen, dass die Verminderung des Widerstandes plötzlich stattfindet. Wenn jedoch, wie bei den beabsichtigten Registrierungen wohl immer der Fall sein wird, die Widerstandsänderung langsamer — während einer oder mehrerer Halbperioden — sich vollzieht, dann werden K_1 und K_2 alle verschiedenen möglichen positiven und negativen Werte sukzessiv annehmen, so dass die erhaltene Kurve fast symmetrisch werden muss.

Auf die Schwingungsamplitude wird jedenfalls diese von der Anfangsphase abhängige Exponentialfunktion keinen Einfluss ausüben können, und die Schwingungsamplitude kann also direkt als ein Mass des Widerstandes der Leitung verwendet werden.

Eine interessante Anwendung der Gleichung (5) sei bei dieser Gelegenheit angeführt. Diese erlaubt nämlich für einen gegebenen Wechselstrom von festgestellter Wechselzahl die resultierende Schwingungsamplitude der registrierten Kurve (bei gegebenen Konstanten des Instrumentes) zu berechnen, oder umgekehrt die wirkliche Stromamplitude aus der registrierten.

Für die registrierte Stromkurve Fig. 4 von Morgans Unterbrecher,

findet man auf diese Weise, dass die wirkliche Amplitude der Schwingungen von der kleinen Periode (etwa 525 Doppelschw. pro Sek.) nahe 100 mal grösser sein muss, als die registrierte; dabei werden die beträchtlich langsameren, überlagernden Schwankungen (gesetzt etwa 50 Doppelschw. pro Sek.) als richtig gezeichnet angenommen. Die unregelmässigen Stromschwankungen sind also auf den Registrierungen im Vergleich mit der kurzwelligen Kurve bedeutend vergrössert.

C. Konstruktion des automatischen Mischungsapparates.

Eine einfache Überlegung zeigt, dass die reagierenden Flüssigkeitsmengen möglichst klein sein müssen, sonst wird die Reaktion teilweise zu Ende gebracht, ehe noch die beiden Flüssigkeiten vollständig zusammengebracht worden sind.

Der gebrauchte Mischungsapparat enthielt nun folgende Teile:

Das eigentliche Mischungsgefäss bestand (Fig. 12) aus zwei 1·90 mm dicken Objektgläsern A_1 und A_2 aus feinem Spiegelglas (von Zeiss) 28 × 48 mm, durch welche beide ein Loch (mit Diamantstoff und abgedrehtem Stahlrohr) von 9·0 mm Durchmesser genau gebohrt wurde. Durch Platinbleche C_1 und C_2, welche mit „Cementium" angekittet wurden, entstanden zwei Räume B_1 und B_2, die zur Aufnahme der zu mischenden Flüssigkeiten bestimmt waren. Da der Mittelpunkt D des Loches zur Plattenmitte D_1 etwas verschoben war, war es durch Verschieben der beiden Platten A_1 und A_2 möglich, zuerst B_2, dann B_1 mit resp. Flüssigkeit zu füllen. Wurde dann durch die in Fig. 13 ersichtliche elektromagnetisch auslösbare Vorrichtung, die mit einer kräftigen Feder versehen war, A_1 sehr schnell aufwärts gerückt, dann geschah die Mischung so schnell, wie es überhaupt möglich erscheint — da die schnelle Bewegung kräftige Wirbelströme in den Flüssigkeiten erzeugen muss. Die beiden Platinbleche C_1 und C_2 dienen als Elektroden; sie sind durch Klemmschrauben mit der Galvanometerleitung fest verbunden (Fig. 1, S. 13).

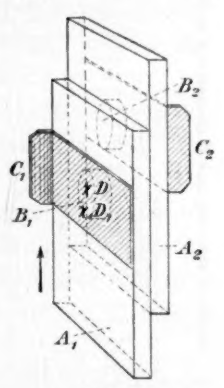


Fig. 12.

Es könnten also im Registrierapparat die zeitlichen Veränderungen des Widerstandes X der Flüssigkeitsmischung registriert werden; der Mischungsapparat wurde im geeigneten Moment vom Registrierapparat selbst in Tätigkeit gesetzt.

Um die Bewegung der Platten zu erleichtern, wurden sie mit Talg eingerieben und mit Vaselin, flüssigem Paraffin oder Mandelöl dünn

geschmiert; diese Substanzen sind ja in Wasser und Alkohol wenig löslich.

Der Mischungsapparat konnte leicht in ein Weinholdsches Gefäss oder in einen Thermostat hineingesetzt werden; bei Versuchen bei tiefen

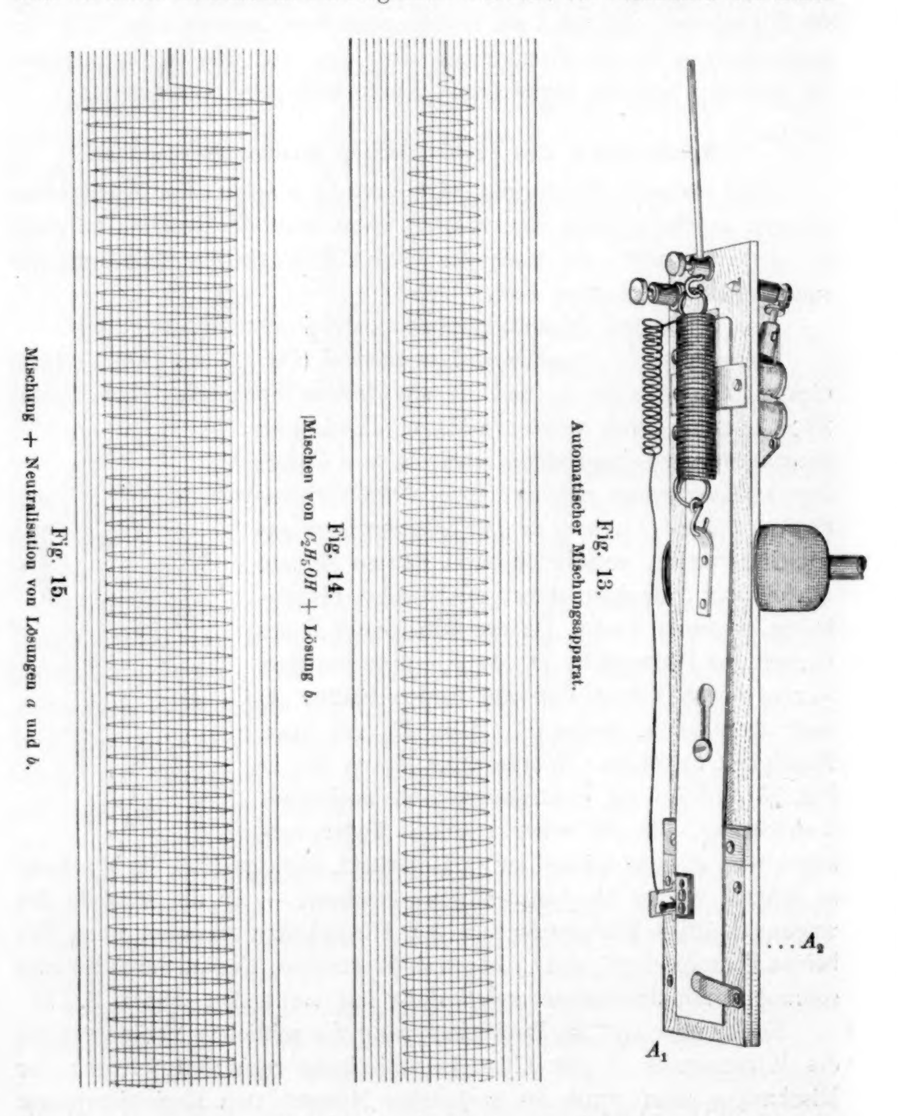


Fig. 13. Automatischer Mischungsapparat.

Fig. 14. Mischen von C_2H_5OH + Lösung *b*.

Fig. 15. Mischung + Neutralisation von Lösungen *a* und *b*.

Temperaturen wie — 80°, ist es allerdings ziemlich schwer, ein geeignetes Schmiermittel zu bekommen; Pentan würde sich ja sehr gut eignen, mischt sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol

in allen Verhältnissen; die kritische Temperatur der Mischung scheint jedoch etwa bei -4^0 zu liegen, weshalb diese Flüssigkeit doch in Betracht kommen kann. Mit fallender Temperatur nimmt die gegenseitige Löslichkeit schnell ab. Allerdings scheinen mehrere ausgeführte Versuche ergeben zu haben, dass das Durchführen des Mischens bei tieferen Temperaturen recht schwierig ist.

Mit der beschriebenen Anordnung können nun drei verschiedene Arten von Registrierungen vorgenommen werden, wenn es sich z. B. um das Studium der Neutralisation verdünnter äthylalkoholischer Lösungen handelt.

1. Beide Gefässe B_1 und B_2 werden mit derselben Base- oder Säurelösung gefüllt. Die Registrierung ergibt die sehr kurze Zeit, welche das Zusammenbringen der Flüssigkeiten in Anspruch nimmt.

2. B_2 wird mit Base- oder Säurelösung gefüllt, B_1 mit reinem Lösungsmittel. Die Registrierung ergibt — unter Voraussetzung, dass die Lösungen dieselbe Viskosität besitzen als die Lösungsmittel — die Zeit, welche für die vollständige Mischung nötig ist; die Leitfähigkeit steigt nämlich von nahezu Null bis auf einen konstanten Wert, welcher der homogenen Mischung zukommt.

3. B_2 wird mit Base-, B_1 mit Säurelösung gefüllt. Die registrierte Kurve gibt uns die Zeit, welche die vollständige Mischung und Neutralisation in Anspruch nimmt.

Der Einfluss verschieden schneller Mischung kann noch dadurch studiert werden, dass man Mischungsgefässe von verschiedener Abmessung benutzt. So habe ich mir z. B. ausser dem erwähnten (II) noch ein solches (III) aus nur 1·22 mm dickem Glas hergestellt, mit einer Bohrung von 7·50 mm Durchmesser.

Die berechneten und experimentell bestimmten Widerstandskapazitäten stimmen sehr gut überein, wie folgende Zahlen es zeigen:

		II	III
Widerstandskapazität	ber.	0·584	0·552
„	gef.	0·578	0·556.

Diese Form des Widerstandsgefässes dürfte für die Widerstandsbestimmungen an sehr kleinen Flüssigkeitsmengen recht geeignet sein.

D. Ausgeführte Bestimmungen.

Nur zwei seien hier mitgeteilt.

Als Lösungen, die auch bei tiefen Temperaturen benutzt werden sollten, wählte ich etwa dieselbe wie Abegg:

$a = 0{\cdot}0372$-norm. HCl,

$b = 0{\cdot}0390$-norm. $LiOH$.

Den benutzten Äthylalkohol hatte ich zweimal über Calcium destilliert (Winkler, Klason)[1]; der HCl wurde sorgfältig getrocknet.

Die Leitfähigkeiten waren bei 18°:

$$\varkappa_a = 11{\cdot}3 \,.\, 10^{-4},$$
$$\varkappa_{1/2a} = 6{\cdot}2 \quad „$$
$$\varkappa_b = 4{\cdot}6 \quad „$$
$$\varkappa_{1/2b} = 2{\cdot}8 \quad „$$
$$\varkappa_{a+b} = 3{\cdot}7 \quad „$$

$\varkappa_{1/2a}$ bezeichnet $\varkappa$ für ein Gemisch von gleichen Teilen a und Äthylalkohol; die gefundenen Zahlen stehen mit denen von Abegg in guter Übereinstimmung.

Die zwei gegebenen Bestimmungen sind mit einer anderen Saite ($w = 1350$ Ohm) ausgeführt. Besondere Bestimmungen ergaben, dass die Amplitude der Saitenschwingungen, bei den gegebenen Widerständen, ziemlich genau mit der Leitfähigkeit $1/X$ proportional waren.

Benutzt wurde Mischungsgefäss II bei etwa $+18°$; Schmiermittel Mandelöl. Eine Registrierung nach dem Vorgang 1 zeigte, dass das Zusammenbringen der beiden Gefässhälften in äusserst kurzer Zeit erfolgte. Die Registrierungen nach dem Vorgang 2 ($C_2H_5OH + b$) ergaben Kurven wie Fig. 14. Es ging hervor, dass die Zeit, welche für vollständige Mischung (Stromamplitude praktisch ihrem definitiven Wert gleich) nötig war, etwa 0·5 sec betrug.

Registrierung nach Vorgang 3 (Neutralisation von $a + b$) ergab Kurven wie Fig. 15. Hier zeigt sich gleich nach dem Zusammenführen der Gefässe eine merklich grössere Leitfähigkeit als die schliessliche, genau wie es nach Abeggs Ausführung zu erwarten steht für den Fall, dass die H- und OH-Ionen sich noch nicht vereinigt haben.

Jedoch kann eine grössere Leitfähigkeit schon dadurch verursacht werden, dass die Mischung noch nicht vollständig geworden ist. Es zeigt sich aber, dass in diesem Falle die Zeit, welche für vollständige Mischung und Neutralisation nötig war, nur auf 0·2 Sekunden zu schätzen ist.

Also nimmt bei dieser Temperatur die Mischung und Neutralisation eine viel kürzere Zeit in Anspruch, als die Mischung allein.

Es lässt sich also bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein homo-

[1]) P. Klason und E. Norlin, Arkiv för kemi, miner. och geologi Bd. 2, Nr. 2, 1906.

genes, unneutralisiertes System verwirklichen, und der Vorgang der Neutralisation dürfte wie eine heterogene Reaktion zu behandeln sein. Um die Neutralisationsgeschwindigkeit an und für sich bei tieferen Temperaturen messen zu können, ist es unerlässlich, dass die Temperaturerniedrigung bedeutend stärker die Neutralisationsgeschwindigkeit herabsetzt als die Mischungsgeschwindigkeit, was sehr fraglich erscheint. Es liesse sich denken, dass die Messung sogar bei höherer Temperatur sich besser durchführen liesse wie bei niedriger, da man genügend kurze Zeit registrieren kann.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine einfache Methode angegeben, um sehr konstante Wechselströme zu erzeugen.

2. Die Bewegungsverhältnisse des Saitengalvanometers wurde eingehend mathematisch behandelt.

3. Es wurde ein automatischer Mischungsapparat konstruiert, welcher in Verbindung mit dem Saitengalvanometer, nebst Registrierapparat von Edelmann, gestattet, die Geschwindigkeiten sowohl der Mischung allein wie der Mischung und Neutralisation zu bestimmen.

4. Es wurde gezeigt, dass die Mischung und Neutralisation absolut äthylalkoholischer Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend kürzere Zeit in Anspruch nimmt als die Mischung allein.

Upsala, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Unter drei Königreichen.

Chemische Erinnerungen

von

Bohuslav Brauner, Prag.

Als ich im Jahre 1864 mit Hilfe einer der böhmischen Ausgabe von „Tuttons Chemical Box“ beigefügten Anleitung zu 150 einfachen chemischen Experimenten, meine ersten chemischen Versuche auszuführen begann, waren alle chemischen Prozesse durch dualistische Äquivalentformeln veranschaulicht. Sechs Jahre später lernten wir die Chemie im Realgymnasium nach demselben System und man sagte uns, dass das alles von Berzelius herrühre. Es imponierte uns zu erfahren, dass die Vereinigung des auf Wasser brennenden Kaliums mit dessen Sauerstoff darin bestehe, dass das Atom des elektropositiven Kaliums ein Atom des elektronegativen Sauerstoffes anzieht und bindet, dass aber das entstandene Kali noch einen ungesättigten Rest positiver Elektrizität besitze, der es befähigt, sich mit der infolge des grossen Gehaltes an Sauerstoffatomen negativ elektrischen Schwefelsäure zu einem neutralen Salz zu binden. Aber die binäre Verbindung Kaliumsulfat könne als positiver Bestandteil mit dem negativeren Bestandteil Aluminiumsulfat zu einer Verbindung höherer Ordnung zusammentreten. Das war das erste Königreich.

Als ich drei Jahre später an die Hochschule kam, hörten wir, dass Berzelius ein prachtvolles chemisches Gebäude errichtet hatte, welches aber nur die anorganische Chemie vorstellte und, da die organische Chemie keinen Platz darin fand, zusammenstürzen musste. Die Begriffe „elektropositiv“ und „-negativ“, wurden aus der Wissenschaft verbannt, mitsamt allen dualistischen Ideen, CO_2 war nicht mehr Kohlensäure, sondern wurde Kohlendioxyd, kurz, die Chemie wurde „unitarisch“ tradiert. Das war das zweite Königreich. Dazu kam noch die unglückliche, ältere Form der Valenzlehre, die sogenannte typische, wonach jedes Element eine konstante Valenz besitzt, die nicht mehr als vier betragen kann. Die Elemente *K, Cl, Br, J* usw. waren einwertig, *Ba, Pb, O, S* usw. zweiwertig, *B, N, P, As* usw. dreiwertig,

C, Si, Ti, Fe usw. vierwertig, ohne Rücksicht darauf, mit welchen andern Elementen sie sich verbinden.

Als ich die chemische Literatur zu studieren begann, sah ich, dass bereits zu Anfang der sechziger Jahre (1863) Butlerow darauf hingewiesen hat, dass der Schwefel nur als elektronegativer Bestandteil positiven Elementen gegenüber zweiwertig auftritt, z. B. in $Zn^{\cdot}S'$, während er als elektropositiver Körper in $S^{\cdot}O_3'$ alle seine sechs Valenzen betätigt. Ähnlich verhält sich der Stickstoff in $H_3^{\cdot}N'$ und $N_2^{\cdot}O_5'$. Aber diese Ansicht wurde damals nur von wenigen Chemikern geteilt. Ich las Blomstrands „Chemie der Jetztzeit" (1869) und war überrascht, ähnliche Ansichten darin zu finden, nebst einem Versuch zu beweisen, dass die elektrochemische Theorie von Berzelius lange noch nicht abgetan ist.

Ich las Lothar Meyers „Moderne Theorien" und wurde durch ihn auf Mendelejew aufmerksam gemacht. Der Standpunkt des ersteren in Valenzfragen schien mir etwas schwankend zu sein, aber bei der Lektüre von Mendelejews erst später berühmt gewordener Abhandlung fielen mir die Schuppen von den Augen, und ich sah klar, worin die Theorie und die zukünftige Praxis der anorganischen Chemie besteht, so dass ich meine vielversprechende Laufbahn als Organiker (damals musste jeder anständige Chemiker Organiker sein oder werden), bald aufgab.

Unter dem Einfluss der zitierten Lektüre hielt ich im Jahre 1877 in der hiesigen chemischen Gesellschaft einen Vortrag über die Valenz und das periodische System, in welchem ich mich auch für die elektrochemische Theorie von Berzelius enthusiasmierte und die Hoffnung aussprach, dass sie einst in einer neuen, geeigneteren Form in der Chemie zur Geltung gebracht werden wird.

Um Anorganiker werden zu können, ging ich in meinem elften Semester nach Heidelberg zu Bunsen. Meine Kenntnisse der modernen Theorien der Chemie musste ich unter die „Schwelle des Bewusstseins" herabdrücken, denn mein unvergesslicher, freundlicher neuer Lehrer wollte nichts von Atomen, Molekeln, Valenz, Strukturformeln hören, selbst nicht, wenn sich diese auf die Erklärung der Isomeren in der organischen Chemie bezogen (ich analysierte das von mir bei einer Molekularumlagerung erhaltene Isobutylen). Das periodische System nannte er „Konjekturen, deren ähnliche Regelmässigkeiten man in jedem Börsenzettel findet." Ich musste und konnte auch wieder Berzelianisch-dualistisch denken, von positiven und negativen Elementen und Gruppen reden, schrieb wieder flott Äquivalentformeln und versetzte

mich in die gute alte Zeit, in das erste Königreich, zurück. Bunsen sagte mir, dass seine Formeln mit den durchstrichenen Symbolen mit den modernen Formeln bis auf die dualistische Schreibweise identisch sind und den Vorteil besitzen, dass man schwefligsaures Uranoxyd vom schwefelsauren Uranoxydul sofort unterscheiden kann, was bei der Anwendung der unitaren Formeln nicht der Fall sei. Die Formel $H'O$ bedeute, dass sich ein Äquivalent Wasserstoff mit einem Äquivalent Sauerstoff verbunden hat, da aber $H' = 2H_1$ (wobei $H = 0{\cdot}5$) ist, so sieht man, dass sich zwei Atome oder Volume Wasserstoff mit einem Atom oder Volum Sauerstoff verbunden haben. Der Begriff des Molekulargewichtes fehlte indessen, und wir durften selbst bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nicht von den Normaldoppelvolumina ausgehen. Aber wir wussten gut, dass Bunsen, wie z. B. Berthelot, privatim auch modern denkt, ja sogar das periodische System gut kennt, denn warum würde er selbst und mit seinen Schülern solche Fragen experimentell geprüft haben, deren Beantwortung lautete: „Die Elemente *In*, *Ce*, *La*, *Di* besitzen um die Hälfte grössere Atomgewichte, wie dies Mendelejew vorhersagte.“ Aufrichtig gesagt, mir imponierte diese formelle Konsequenz eines erhabenen Geistes, denn Bunsen hatte den Nachweis erbracht, dass man alten Theorien huldigen und dabei höchst wertvolle moderne Entdeckungen machen kann — war er doch einer der Begründer der modernen physikalischen, anorganischen und organischen Chemie!

Im Jahre 1880 kam ich zu Bunsens Freunde und Schüler Roscoe nach Manchester und fand daselbst (Schorlemmer nicht zu vergessen!) die modernste chemische Schule vor. Das grösste Ereignis des Jahres 1880 war die „Faraday Lecture“ von Helmholtz, die er, einer Einladung Roscoes folgend, im Owens College wiederholte. Mir bleibt unvergesslich, wie schön und lebhaft Helmholtz erklärte, dass er die Elektrizität dualistisch auffasst und von der Hypothese ausgeht, dass ein Körper so viel negative Elektrizität aufnimmt oder verliert, wie er positive Elektrizität verliert oder aufnimmt, und dass stets dieselbe Elektrizitätsmenge deplaziert wird mit jedem einwertigen Ion oder mit jeder Affinitätseinheit eines mehrwertigen Ions. Neben den Atomen der Elemente kann man sich Atome positiver oder negativer Elektrizität vorstellen, und die Ionen tragen in Lösungen so viele solcher Elektrizitätsatome oder Ladungen, wie sie Valenzen besitzen. Diese Ladungen verlieren die Atome an den Elektroden oder beim Zusammentreffen mit entgegengesetzt polaren, aber die gleiche Anzahl Ladungen tragenden Ionen.

Die Ansicht Helmholtzs, dass die Valenz der Elemente gleich

derjenigen der Ladungen ist, die die Atome besitzen, gefiel meinem elektrochemisch-berzelianisch gestimmten Herzen ungemein, denn man konnte von nun an wieder von elektropositiven und negativen Atomen und Valenzen reden. Aber eines befriedigte mich nicht. Helmholtz nahm, im Einklange mit der damals noch herrschenden „typischen“ Valenzlehre nur ein-, zwei-, drei- und höchstens vierwertige Elemente und Ionen an und ich war schon lange Jahre ein überzeugter Anhänger der Frankland-Kolbeschen Valenzlehre, welche auch eine höhere Zahl von Valenzen als vier annahm, und wunderte mich, warum Helmholtz nicht von 5-, 6-, 7- und 8-wertigen Atomen, bzw. Ionen spricht. Aber er sprach von der Valenz von Ionen in Lösungen, nicht von den Ladungen der höherwertigen Atome, welche, wie wir heute annehmen, äusserst selten, wenn überhaupt in mehr als vierwertigen Ionen, sondern in Komplexen auftreten.

Meine Ansichten über die positiven und negativen Valenzen der Elemente und ihre Beziehung zum periodischen System habe ich im Jahre 1881 in einer längst verschollenen Abhandlung[1]) entwickelt. Bei dem damaligen Abscheu gegen ähnliche Spekulationen und Konjekturen musste ich diesen Teil der Abhandlung sehr kürzen. Ich zeigte, dass den Elementen der einzelnen Gruppen die durch die folgenden Verbindungsformen ausgedrückten positiven und negativen maximalen Valenzen zukommen:

Gruppe	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
+ Valenz	(R_2X)	RX_1	RX_2	RX_3	RX_4	RX_5	RX_6	RX_7	RX_8
− Valenz	RX_8	RX_7	RX_6	RX_5	RX_4	RX_3	RX_2	RX_1	(R_2X).

Man sieht, dass die Summe der positiven und negativen Valenzen für die Elemente jeder Gruppe acht beträgt, mit Ausnahme der Gruppe VIII, wo sie $8^1/_2$ ist, denn, da damals die Edelgase noch nicht bekannt waren, konnte ich nicht die Existenz von Elementen mit der Valenz = 0 annehmen. Die negativen Valenzen der III. Gruppe sollten dazu dienen, um z. B. zu erklären, dass im Chloraluminium, dessen Molekel damals nur Al_2Cl_6 war, eine Polymerisation der einfachen Molekeln $AlCl_3$ (damals noch unbekannt) im Gaszustande dadurch zu stande kommt, dass die zwei $AlCl_3$ durch die höheren negativen Valenzen zusammengehalten werden. Auf ähnliche Weise sollten auch die Molekularverbindungen erklärt werden.

Die angeführten Regelmässigkeiten finden sich in moderner und vervollkommneter Form in Abeggs Lehre von der Valenz und Kontra-

[1]) Monatshefte d. Chemie III, 1—60.

valenz der Elemente und ihrer Ionen aus dem Jahre 1902, die von dem prachtvollen Begriff der Elektroaffinität ausgeht, wieder.

Jetzt komme ich zum dritten Königreich. Die jüngere Generation von Chemikern wird sich denken, dass im Jahre 1884 die Theorie von Arrhenius auf uns wie vom Himmel gefallen sei; doch dies ist nicht der Fall. Alles, was wir darüber in der Literatur der damaligen Zeit finden, ist eine Abhandlung in den Berichten [1]), in der ich dem Namen Arrhenius zum ersten Mal begegnete. Bei Gelegenheit der Verteidigung der Clausius-Williamsonschen Hypothese gegen Jahn verweist er auf seine im Bihang till Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, Bd. 8 Nris. 13—14 erscheinende Abhandlung.

Ich und viele für dieses Thema sich interessierende Fachgenossen haben diese Arbeit nie gesehen und in den Referaten der damaligen Zeit findet man sie nicht zitiert. Erst kürzlich ist diese Arbeit durch ihre Herausgabe in Ostwalds Klassikern [2]) der Allgemeinheit zugänglich geworden. Zum Glück für die Wissenschaft befand sich damals Wilhelm Ostwald auf der Höhe seiner Tätigkeit als Experimentator und beteiligte sich an der Begründung der modernen physikalischen Chemie. Er machte in seinen Abhandlungen sofort 1884, und später in seinem ausgezeichneten Lehrbuch darauf aufmerksam, dass Arrhenius, anknüpfend an den Satz von Hittorf: „Elektrolyte sind Salze", unter Zuziehung des elektrolytischen Gesetzes von Faraday die Lehre entwickelt, „dass die chemische Reaktionsfähigkeit und die Leitfähigkeit einander proportional sein müssen". Nach Ostwald [3]) „öffnet diese Publikation so weitgehende Einsichten in die lange gesuchten Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen, dass sie schon darum in der Entwicklungsgeschichte der Verwandtschaftslehre einen hervorragenden Platz einnimmt". Jeder Chemiker weiss, welche Anzahl von grundlegenden Arbeiten von Ostwald und in seinem Laboratorium über dieses Thema ausgeführt wurde.

Die Erweiterung der Arrheniusschen Theorie mit Rücksicht auf die Ausnahmen von der van't Hoffschen Theorie der Lösungen, oder der Teil, in welchem wir Anorganiker den Schwerpunkt seiner Theorie sehen, ist erst 1897 unter dem Titel: „Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe" erschienen [4]) und beide Theorien, sowie eine

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 49—52 (1894).

[2]) Nr. 160, herausgegeben von O. Sackur, aus dem Französischen übersetzt von Anna Hamburger.

[3]) Lehrbuch II, 823.

[4]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 631—648 (1887).

Unzahl von auf ihnen gegründeten Arbeiten, haben der Chemie eine neue Richtung gegeben. Der Traum meiner Jugend, dass die elektrochemische Theorie von Berzelius in einer neuen Form auferstehen wird, ist in Erfüllung gegangen. Ich danke dem Jubilar dafür, dass er uns eine für den chemischen Unterricht unschätzbare Grundlage gegeben hat. Ich kann nicht verschweigen, dass die Hörer, denen bisher nur die alten Theorien der Chemie bekannt waren, die neuen Lehren mit wahrem Enthusiasmus aufnehmen. Aber zur Zeit ihres Erscheinens wurde die neue Theorie von vielen Chemikern nicht sehr freundlich aufgenommen, ungefähr so, wie das periodische Gesetz von Mendelejew (1869). Jetzt wird von den „jüngeren" das Jubiläum der Theorie von Arrhenius gefeiert; dass sie aber unter den „älteren" Gegner hat, das ist verständlich, denn es ist menschlich!

Anorganische Fermente. V[1]).

Die Schardingersche Reaktion und ähnliche enzymartige Katalysen.

Von

G. Bredig und **Fritz Sommer**.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Die Schardingersche Reaktion mit anorganischen Fermenten.

(Reduktion von Methylenblau mit Formaldehyd durch Metallkatalyse.)

Durch die Untersuchungen von S. Oppenheimer[2]) ist es sehr wahrscheinlich gemacht und durch die neuere sorgfältige Arbeit von R. Trommsdorff[3]) mit Hilfe der „Melkröhrchen" ist es ziemlich sicher nachgewiesen worden, dass in keimfreier Kuhmilch in der Tat das zuerst von Schardinger beobachtete Enzym existiert, welches bei ca. 70° die Reduktion von Methylenblaulösungen durch Formaldehyd enorm beschleunigt. Diese Wirkung ist so auffallend, dass sie nach dem Vorschlage Schardingers dazu benutzt werden soll, um ungekochte von gekochter Milch zu unterscheiden, da in letzterer das „Schardingersche Enzym" zerstört ist und daher natürlich dann das „Schardingersche Reagens", d. h. ein Gemisch von Methylenblau und Formalin nicht mehr ebenso entfärbt wird wie in ungekochter Milch. Bei der Schardingerschen Reaktion in keimfreier ungekochter Milch wird das Methylenblau unter der katalytischen Wirkung des Enzymes vom Formaldehyd jedenfalls zur Leukobase reduziert, es konnte aber bisher nicht sicher festgestellt werden, ob die damit verbundene Oxydation des Formaldehydes bei der Ameisensäure stehen bleibt oder bis zur Kohlensäure geht.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899); **37**, 323 u. 448 (1901); **66**, 162 (1909). Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 798 (1904). Biochem. Zeitschr. **8**, 283 (1907).

[2]) Arbeiten aus dem Kgl. Institut f. experiment. Therapie zu Frankfurt a. M., Heft 4, S. 75 (1908 bei Fischer-Jena).

[3]) Centralblatt f. Bakteriol., Parasitenkunde u. Infektionskrankh. **49**, 291 (1909). Daselbst auch eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung, der allenfalls noch nachzutragen wäre: Fr. Schardinger, Chem.-Ztg. **28**, 704 (1904); Seligmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1540 (1906); Siegfeld, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 764 (1903); K. Schern, Biochem. Zeitschr. **18**, 261 (1909).

Es dürfte nun nicht ohne Interesse sein, dass nach unsern Befunden auch die „anorganischen Fermente", nämlich die kolloiden Metallösungen eine in vieler Beziehung gleiche Wirkung auf das Schardingersche Reagens ausüben, wie das Enzym der keimfreien, ungekochten Milch.

Nicht nur freien Sauerstoff überträgt Platin auf oxydierbare Stoffe als eine anorganische Oxygenase und nicht nur die Wirkungen der Katalase und Peroxydasen[1]) zeigt das Platin, indem es den Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes entweder in Freiheit setzt oder direkt auf andere oxydable Stoffe überträgt, sondern es ist auch, wie in manchen Fällen bereits bekannt ist, imstande, den Sauerstoff, bzw. Wasserstoff gewissen andern Stoffen zu entziehen und auf oxydierbare, bzw. reduzierbare Körper zu übertragen. Dementsprechend haben wir gefunden, dass auch die „anorganischen Fermente" ebenso wie das Milchenzym mit grosser Leichtigkeit den Sauerstoff des Methylenblaues auf oxydierbare Stoffe wie Formaldehyd oder, wie man es wohl besser ausdrückt, den Wasserstoff des letzteren auf reduzierbare Stoffe, wie obigen Farbstoff, zu übertragen vermögen, und zwar ist die Übereinstimmung im Verhalten des anorganischen und des Milchfermentes auch bei dieser Schardingerschen Reaktion eine in vielen Punkten überraschende, wie die folgenden Versuche lehren:

Die kolloiden Metallsole *Pt*, *Ir*, *Pd*, *Au*, *Ag* wurden nach dem Verfahren von G. Bredig durch elektrische Zerstäubung reinster Metalldrähte hergestellt. Die so erhaltenen tief dunklen Metallsole wurden direkt angewandt. Je 15 ccm dieser Flüssigkeiten wurden zur Vermeidung späterer Ausflockung mit je 2 ccm einer verdünnten Gelatinelösung versetzt, je 1 ccm Schardingersches Reagens hinzugegeben und das so erhaltene Gemisch in einem Wasserbade bei 70° erwärmt. Die Verdünnung der als Schutzkolloid angewandten Gelatinelösung war so gewählt, dass der Gelatinegehalt im schliesslichen Reaktionsgemisch 0·01% betrug. Zugleich wurde ein Parallelversuch mit ungekochter Milch an Stelle der „anorganischen Fermente" gemacht. Dabei zeigte sich, dass zwei der Metallsole geradeso wie die ungekochte Milch das Schardingersche Reagens rasch entfärbten, d. h. die Reaktion zwischen Methylenblau und Formaldehyd katalysierten. Die Iridiumhaltige Mischung entfärbte sich nämlich nach zwölf Minuten, die Platinhaltige nach 14·5 Minuten. Bei Palladium und Goldsol konnte bei 70° nach

[1]) Nomenclatur (Literatur Bach, Grüss usw.) siehe in der lehrreichen Abhandlung von C. Engler und R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **59**, 358 (1909).

35 Minuten nur eine schwache Aufhellung, bei Silbersol gar keine Änderung der Farbstofflösung konstatiert werden. Deshalb wurde bei diesen die Temperatur gesteigert und bei 95° weitergearbeitet: Jetzt erfolgte auch bei diesen Katalysatoren Reduktion des Methylenblaues durch den Formaldehyd in der Reihenfolge: *Pd*, *Au*, *Ag*. Palladiumsol bewirkte jetzt die Entfärbung nach 42 Minuten, Goldsol nach 57 Minuten, das Silbersol dagegen bewirkte nur unbedeutende Aufhellung.

Um zu prüfen, ob die Entfärbung des Methylenblaues wirklich auf die reduzierende Wirkung des Aldehydes unter dem katalytischen Einflusse des Metalles zurückzuführen ist, wurde in Parallelversuchen einerseits der Aldehyd, andererseits das Metallsol weggelassen, jedesmal mit dem Resultate, dass dann die obige Entfärbungsreaktion unter den gleichen Umständen ausblieb. Es ist also die gleichzeitige Gegenwart von Formaldehyd neben dem Methylenblau als Substrat und von Metall oder Milchenzym als Katalysator notwendig.

Es war also festgestellt, dass die verschiedenen Metallsole in der Reihenfolge: *Ir*, *Pt*, *Pd*, *Au*, *Ag* die Reduktion von Methylenblau durch Formaldehyd beschleunigen und wir wählten nun das Platin zu den weiteren Versuchen.

Das zu allen unsern Versuchen dienende metallsalzfreie Methylenblau wurde uns von der Direktion der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen in Form des reinen, salzsauren Salzes $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O$ der Farbbase[1]) freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank ausdrücken.

Da die bei der Reduktion entstehende Leukobase begierig aus der Luft wieder Sauerstoff aufnimmt[2]), so wurde zur Fernhaltung desselben die Reaktion in evakuierten, dann mit Stickstoff gefüllten und zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen[3]). In jedem Röhrchen waren

---

[1]) Vgl. Bernthsen, Lieb. Ann. **230**, 140 (1885).

[2]) Diese Erscheinung der Wiederbläuung durch den von oben eindringenden Sauerstoff ist irrtümlich gelegentlich in der Literatur sonderbarerweise so gedeudet worden, als ob die Schardingersche Reaktion vom untern Teile der Reagenzröhrchen aus beginne und nach obenhin fortschreite. Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1544 (1906).

[3]) Erwähnt muss noch werden, dass bei allen Versuchen, wo Methylenblaulösung unter Luftabschluss und in Abwesenheit von geringen Säureüberschüssen reduziert wurde, sich aus der Lösung äusserst feine farblose Kristallnädelchen abschieden, die sich bei Luftzutritt rasch wieder unter Blaufärbung der Lösung lösten. Man hatte es hier offenbar mit der nach Bernthsen (Lieb. Ann. **230**, S. 149) in Wasser schwer löslichen Leukomethylenblaubase zu tun, die sich bei Mangel an Säureüberschuss ev. durch Hydrolyse ihres Salzes abscheidet. Diese Kristallabscheidung bleibt in sauren Lösungen aus.

mit einer wässerigen Lösung von 0·0006 g Methylenblauchlorhydrat[1]) 0·00003 bis 0·00015 g Platin als Sol, 1 bis 6 ccm einer 5%igen Formaldehydlösung und Gelatine (0·01% im Gemisch) in wechselnden Verhältnissen gemischt, so dass immer in Summa 12 ccm Flüssigkeit darin vorhanden waren, die dann in dem Röhrchen bestimmte Zeiten auf 70° erhitzt wurden. Der Fortschritt der Reaktion wurde hier zunächst durch Vergleich mit einer Farbenskala, welche zwölf Farbstufen im Intervall 0·0006—0·00005 g Methylenblau enthielt, festgestellt. Wenn auch diese Methode relativ grossen Versuchsfehlern ausgesetzt war, so konnten doch folgende Tatsachen deutlich festgestellt werden:

Einfluss von Substrat- und Katalysatorkonzentrationen.

1. Mit verschiedenen Platinmengen im gleichen Volumen Reaktionsgemisch erwies sich ceteris paribus die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion zur Leukobase durchaus nicht der Platinkonzentration proportional. Bei Anwendung von 1, 3 und 5 ccm Platinsol wurde z. B. ein Umsatz von ca. 30% des ursprünglich vorhandenen Farbstoffes in den bezügl. Zeiten 365, 160 und 20 Minuten erreicht, mit grösserer Platinkonzentration stieg also die Geschwindigkeit unverhältnismässig rascher und wurde bei grösseren Platinmengen unverhältnismässig gross.

2. Es zeigte sich deutlich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem relativen Verhältnis Aldehyd : Platin. Beispielsweise ging ein Versuch, welcher 2 ccm *Pt*-Sol enthielt, bei Gegenwart von 2 ccm Aldehydlösung schneller zu Ende, als mit 4 ccm derselben Aldehydlösung, und dieser wieder schneller als mit 6 ccm Aldehydlösung. Dieser scheinbare Widerspruch zum Massengesetz verschwand aber bei Anwendung relativ grösserer Katalysatormengen, also z. B. bei vier oder mehr ccm Platinsol, wodurch dann die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Aldehydkonzentration wurde, jedoch nur, wenn sich letztere relativ zur Platinmenge unter einer gewissen Grenze (1,2 und 4 ccm Aldehydlösung) hielt. Auf die katalytische Aktivität geringer Mengen Platin wirken also relativ zu hohe Aldehydkonzentrationen, wie man sieht, schädigend ein. Der analoge Fall, dass das Substrat in grossen Konzentrationen das Enzym unwirksamer macht, ist in der Fermentchemie nicht selten.

Vergleichen wir nun diese ersten Erfahrungen an Metallsolen mit

---

[1]) Dies ist ungefähr dieselbe Menge, die auch bei gewöhnlichen Schardinger-schen Reaktionen mit Milch angewandt wird.

der analogen Schardingerschen Reaktion in Milch, so springt auch sofort eine auffallende Ähnlichkeit in die Augen:

R. Trommsdorff hat festgestellt, dass das Schardingersche Enzym „jedenfalls sehr empfindlich ist, da es durch relativ geringen Formalinzusatz geschädigt, durch grössere Mengen eines solchen aber völlig vernichtet wird, eine Tatsache, die übrigens bereits ebenfalls von anderer Seite beobachtet wurde".

H. Smidt[1]) gibt an, dass „ein höherer Formalingehalt der Milch auf die Schardingersche Reaktion hemmend wirkt und sie völlig vernichtet, wenn er mehr als das vierfache der von Schardinger angegebenen Menge, d. h. mehr als 0·5 % beträgt". Ähnliches gibt Seligmann[2]) an und haben wir nun also auch bei Ersatz des Milchenzymes durch ein „anorganisches Ferment" gefunden. Beachtet man nun noch einmal die Punkte 1 und 2 genauer, so finden wir, dass sie identisch, d. h. auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Es kommt eben immer auf das relative Verhältnis der Platin- zur Aldehydkonzentration an, indem der Formaldehyd bei der Schardingerschen Reaktion sowohl die katalytische Wirkung des Milchenzymes wie die des Platins lähmt, also als ein „giftiges" Substrat wirkt. Bis zu einem bestimmten Schwellenwerte ihrer Konzentrationen leidet die Wirkung beider Katalysatoren unter dem Einflusse dieses „Giftes" erheblich, erst oberhalb desselben beginnt ein mächtiges Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen weitern Konzentrationssteigerungen des Katalysators. Erwähnt sei noch, dass dieser Umstand für vorsichtige Ausführung der Schardingerschen Prüfung der Milch stets im Auge behalten werden muss, denn ein scheinbar negativer Ausfall der Prüfung auf Schardingersches Ferment kann trotz dessen Anwesenheit dadurch vorgetäuscht werden, dass man im Verhältnis zum anwesenden Ferment zuviel Formaldehyd zugesetzt hatte. Man muss in solchen Fällen die Probe mit einem in bezug auf den Formaldehyd verdünnteren Schardingerschen Reagens wiederholen. Wir konnten jedenfalls solche dem Platinverhalten ganz gleiche Fälle beobachten, wo Milch, die mit gewöhnlichem Schardingerschem Reagens nur sehr träge Reaktion gab, dieselbe mit grosser Promptheit lieferte, wenn man das Schardingersche Reagens in bezug auf den Aldehyd vorher genügend verdünnt hatte.

3. Es wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von geringen Mengen $(OH)'$-Ion, also von Alkali eine enorme

---

[1]) Hygien. Rundschau **1904**, S. 1137.

[2]) Vgl. R. Trommsdorff, loc. cit. S. 300.

Zunahme erfährt und zwar derart, dass z. B. ein Schardingersches Reaktionsgemisch mit Platinsol, welches bei 70° etwa 10 Stunden zur Entfärbung brauchte, auf Zusatz von 1 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ (also in ca. $^1/_{100}$ Lösung) schon bei Zimmertemperatur momentan entfärbt wurde, so dass hier vielleicht eine besonders scharfe Reaktion auf OH'-Ion vorliegt.

Diese ungeheure Erhöhung der katalytischen Wirkung bei der Schardingerschen Reaktion durch Alkalizusatz wurde übrigens bei allen den oben genannten Metallsolen, also auch bei *Ir*, *Pd*, *Au* und *Ag* beobachtet.

Es ist nun auch bei Milch von uns und früheren Beobachtern eine enorme Beschleunigung der Methylenblauentfärbung durch Spuren von Alkali beobachtet worden, die H. Smidt[1]) freilich nicht der Wirkung des Aldehyds und des Schardingerschen Enzymes, sondern der des Milchzuckers zuschreibt. Bei unsern Versuchen mit Metallsolen war aber dieser Zucker garnicht anwesend.

„Vergiftung" des Katalysators bei der Schardingerschen Reaktion.

In früheren Mitteilungen[2]) war gezeigt worden, dass die kolloiden Metallösungen geradeso wie die Katalase durch gewisse Zusätze, sogenannte „Gifte", in ihrer katalytischen Wirkung auf H_2O_2 gelähmt wurden. Es war nun interessant, nachzusehen, ob ein ähnlicher Parallelismus der Metallkolloide und des Schardingerschen Enzymes auch bei Lähmung der dem letzteren eigentümlichen Reaktion auftritt. Zu diesem Zwecke wurden in Reagenzröhrchen je 15 ccm Milch oder 15 ccm Platinsol mit je 5 ccm „Giftlösung" 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen („Inkubationszeit"), dann in ein Wasserbad von 70° getaucht und nach 2 Minuten je 2 ccm Schardingersches Reagens[3]) hinzugegeben. Die Konzentrationen des „Giftes" sind in Mol (mol.), bzw. Äquivalenten (norm.) pro Liter Reaktionsgemisch angegeben. Hierauf wurde (unter Vergleich mit einer Normalfärbung) die zur Entfärbung der Mischung bei 70° nötige Zeit bestimmt, wie folgende Tabelle angibt.

---

[1]) Hygien. Rundschau **14**, 1127 (1904). Chem. Zentralblatt **1905**, I, 278.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899); **37**, 1 (1901) usw.

[3]) In demselben war aus später ersichtlichen Gründen das salzsaure Salz des Farbstoffes durch sein Sulfat ersetzt. Vgl. S. 48.

Vergiftung der Schardingerschen Reaktion:

Zusatz	15 ccm Milch + 2 ccm Schardingersches Reagens bei 70°	15 ccm Platinsol + 2 ccm Schardingersches Reagens bei 70°
a. 5 ccm Wasser (Nullversuch)	nach 7 Min. entfärbt	nach 16 Min. entfärbt
b. $^1/_{55000}$-norm. *KCy*	nach 6 Min. entfärbt	erst nach 50 Min. deutliche Aufhellung
c. $^1/_{45000}$ „ *HCy*	nach 60 Min. keine Spur von Aufhellung	nach 50 Min. keine Aufhellung
d. $^1/_{55000}$-mol. $HgCl_2$	nach 60 Min. keine Spur von Aufhellung	nach 50 Min. nur sehr schwache Aufhellung
e. $^1/_{68750}$-norm. *J*	nach $7^1/_2$ Min. entfärbt	nach 50 Min. keine Aufhellung
f. $^1/_{44000}$-mol. H_2S	nach 7—8 Min. entfärbt	nach 50 Min. keine Aufhellung
g. $^1/_{55}$-norm. *KCl*	nach 8 Min. entfärbt	nach 31 Min. entfärbt
h. $^1/_1$-norm. *Na*-formiat	nach 6 Min. entfärbt	bereits in der Kälte beim Mischen entfärbt
i. $^1/_{5\cdot5}$ „ *Na*-acetat	nach 5 Min. entfärbt	nach 14 Min. entfärbt

Die obige Tabelle, deren Versuche mit gleichem Erfolge wiederholt wurden, zeigt beim Vergleich ihrer Zeilen b. bis i. mit dem Nullversuche Zeile a.:

dass freie Blausäure sowohl für Milchenzym, wie für Platinsol ein starkes „Gift“ bei der Schardingerschen Reaktion ist (Versuch c.). Ersteres wurde bereits von Smidt (loc. cit.) konstatiert. Dagegen ist Blausäurezusatz in Form von Alkalisalz (Versuch b.) ohne verzögernden Einfluss bei der Milchreaktion, ja beschleunigt sogar ein wenig, was sich wohl nach S. 39 durch die alkalische Reaktion dieses Salzes deutet und auch die in der Literatur vorhandenen Widersprüche[1]) über die Wirkung der Blausäure bei der Milchreaktion aufzuklären geeignet ist.

Ebenso ist Sublimat sowohl für Milchenzym wie für Platinsol ein „Gift“ bei der Schardingerschen Reaktion (Versuch d.).

Jod und Schwefelwasserstoff sind bei dieser Reaktion dagegen in verdünnter Lösung kein „Gift“ für das Milchenzym, wohl aber für das Platinsol (Versuche e. und f.).

Chlorion (Versuch g.) scheint in konzentrierter Lösung nur wenig die Wirkung des Milchenzyms zu vermindern, sehr deutlich aber die

[1]) H. Smidt, Hyg. Rundschau **14**, 1127 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, I, 278; E. Seligmann, Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. Krankh. [1] **58**, (1907); Chem. Zentralbl. 1908, I, 152.

des Platinsols. Es mag erwähnt werden, dass J. Grüss[1]) auch bei der Wirkung der „Hydrogenase" der Hefe einen stark lähmenden Einfluss von Kochsalzlösungen festgestellt hat.

Besonders interessant ist der beschleunigende Einfluss von Natriumacetat und Natriumformiat, der besonders bei letzterm Salze für die Platinkatalyse ganz enorm ist, während er bei Milch nur gering ist.

Was entsteht bei der Schardingerschen Reaktion aus dem Aldehyd?

Es ist bereits, besonders in neuerer Zeit, durch R. Trommsdorff die Frage behandelt worden, worin eigentlich die Schardingersche Reaktion zwischen dem Methylenblau und dem Formaldehyd besteht. Dass der Farbstoff dabei zur Leukobase reduziert wird, ist zweifellos, jedoch ist es bisher nicht gelungen festzustellen, bis zu welcher Stufe, Ameisensäure oder Kohlensäure, der Aldehyd vom Farbstoffe oxydiert wird.

Diese Versuche Trommsdorffs führten zu keinem Resultate durch acidimetrische Analyse der eventuell entstandenen Ameisensäure, besonders da Trommsdorff nachwies, dass der Säuretiter der Milch durch Formalinzusatz auch schon ohne die Gegenwart und also auch ohne die oxydierende Wirkung des Methylenblaues zunimmt. Ausserdem waren aber auch die Mengen Methylenblau, die bei der Schardingerschen Reaktion mit Milch hätten umgesetzt werden können, wie eine einfache stöchiometrische Rechnung zeigt, bei Trommsdorff von vornherein viel zu gering, um die davon eventuell gebildeten Ameisensäuremengen überhaupt acidimetrisch nachweisen zu lassen. Auch bei der von uns oben beschriebenen Art der Platinkatalyse der Schardingerschen Reaktion wollte es uns zunächst nicht gelingen, eine genügend grosse Menge Methylenblau mit dem Formaldehyd umzusetzen, so dass nicht nur die Farbenreduktion deutlich geworden wäre, sondern dass man auch analytisch messbare Mengen der Oxydationsprodukte des Formaldehydes hätte fassen können. Es war daher ein glücklicher Zufall, als wir, wie in vorstehender Tabelle angegeben, in den Alkalisalzen der Ameisensäure, also im Formiatanion einen Stoff fanden, welcher gewissermassen als „Coferment" die Platinkatalyse der Schardingerschen Reaktion enorm beschleunigte und bei nicht allzu grossen Mengen Platinkatalysator schon recht beträchtliche Umsätze zu erzielen vermochte.

---

[1]) Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. **26a, 627** (1908).

Es wurde daher nun folgender Versuch gemacht:

50 ccm Platinsol, enthaltend 0·00575 g Platin, wurden mit 20 ccm Methylenblausulfatlösung, 5 ccm einer 2 ‰ igen Gelatinelösung, 7 ccm 37·8 % iger Formalinlösung und 25 ccm 3-norm. Natriumformiatlösung gemischt und in einem CO_2-freien Strome Stickstoffgas am Rückflusskühler bei 70° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden in eine Vorlage mit titrierter Barytlösung geleitet. Nach 85 Minuten war die Reduktion vollendet und es hatte sich in der Vorlage ein reichlicher Niederschlag von Baryumkarbonat gebildet. Dieser wurde abfiltriert und in titrierter Salzsäure gelöst. Die Rücktitration derselben ergab 19·6 mg CO_2, während sich aus der angewandten und im Versuch reduzierten Methylenblaumenge 17·8 mg CO_2 berechneten. Die Differenz ist durchaus aus den Mängeln der Methode erklärlich.

Bei der Schardingerschen Reaktion mit Platinsol entsteht also CO_2 in äquivalenter Menge zum reduzierten Farbstoff.

Diese Kohlensäure stammt wohl aus dem Formaldehyd und nicht aus dem Natriumformiat, denn besondere Versuche lehrten uns, dass Natriumformiat allein in Gegenwart von Platinsol das Methylenblau nicht zu entfärben vermag, sondern dass hierzu ausserdem der Formaldehyd nötig ist.

Aus der Tatsache, dass in manchen Fällen neben der CO_2 eine andere durch Titrieren nachweisbare, mit Wasserdampf leicht flüchtige Säure entstand, die wir leider wegen gleichzeitiger Gegenwart von mitdestilliertem Formaldehyd nicht durch ihre Reduktionswirkungen in üblicher einfacher Weise identifizieren konnten, schliessen wir übrigens, dass neben CO_2 in erster Stufe intermediär auch etwas Ameisensäure bei der Oxydation des Formaldehydes durch die Farbbase entsteht.

Die nächste Frage war nun die, ob auch Ameisensäure an Stelle des Formaldehydes das Methylenblau in Gegenwart von kolloidem Platin reduziert. Diese Frage ist mit Ja zu beantworten und zwar ist nach unsern Versuchen die Reaktion eine so flotte, dass die Katalyse bereits bei Zimmertemperatur und richtiger Wahl der Konzentrationsverhältnisse des Platins sehr erhebliche Mengen Farbstoff mit Ameisensäure sehr rasch umzusetzen vermag. Hierbei entstehen auch reichliche Mengen CO_2, die wir als Baryumkarbonat in Mengen von 33 mg direkt, wie oben, nachgewiesen und titriert haben.

Dagegen ist es uns ebensowenig wie Trommsdorff gelungen, die Oxydationsprodukte des Formaldehydes nachzuweisen, welche bei der Reduktion des Methylenblaues durch Formaldehyd nach Schardinger in Milch entstehen. Die Methylenblauumsätze, die man mit Milch erzielt, sind stöchiometrisch überhaupt sehr gering. Die Reduktion des

Farbstoffes geht hier zuerst sehr rasch, hört aber dann plötzlich auf, vermutlich weil das Enzym von selbst oder durch eines der Reaktionsprodukte (Ameisensäure?) oder -Komponenten (Methylenblau?) zerstört wird. Obwohl es uns gelang, mit 400 ccm Milch die in 50 ccm Schardingerschem Reagens enthaltene Methylenblaumenge zu reduzieren, so sind doch die Versuchsfehler des CO_2-Nachweises in Milch so gross, dass nicht sicher konstatiert werden konnte, ob die dabei eventuell erhaltenen geringen CO_2-Mengen aus dem Formaldehyd oder aus der ursprünglichen Milch herrühren. Diese ist nämlich vor der Reaktion kaum sicher von allen Kohlensäurespuren zu befreien, wenigstens nicht ohne gleichzeitige Zerstörung des Schardingerschen Enzyms.

Auch ist es uns bisher nicht gelungen, in Milch das Methylenblau ebenso mit Ameisensäure, anstatt mit Formaldehyd zu reduzieren, wie wir dies in Platinsol tun konnten. Wir gaben daher die Versuche in Milch vorderhand auf und begnügen uns mit der Feststellung, dass die Schardingersche Reaktion in Platinsol in mancher Beziehung sehr grosse Ähnlichkeit mit derjenigen in Milch hat und dass bei Platinsol der Formaldehyd durch Ameisensäure ersetzt, und dass dann diese Reaktion schon bei Zimmertemperatur beobachtet werden kann. Da letztere Reaktion erheblich leichter quantitativ zu verfolgen ist, haben wir uns nun zu deren Studium gewandt.

II. Reduktion von Methylenblau mit Ameisensäure durch Metallkatalyse.

Analytische und kinetische Methode.

Um die Geschwindigkeit quantitativ zu messen, mit welcher Methylenblau in wässeriger Lösung von Ameisensäure unter dem katalytischen Einflusse von Platinkolloid reduziert wird, musste die analytische Methode ausgearbeitet werden. Wir benutzten hierzu das bereits von A. Bernthsen[1]) in seinen bekannten schönen Arbeiten über die Konstitution des Methylenblaues kurz angegebene Prinzip der Titration mittels Zinnchlorür, bzw. der Rücktitrierung mit Ferrichlorid, wobei die Färbung des Methylenblaues selbst als Indikator dient.

Die angewandte Stannolösung enthielt ungefähr $^1/_{300}$ Mol $SnCl_2$ pro Liter, die Ferrichloridlösung $^1/_{223\cdot3}$ Mol $FeCl_3$ pro Liter. Eine derart verdünnte $SnCl_2$-Lösung musste natürlich in einer sorgfältigst von Sauerstoff befreiten Atmosphäre aufbewahrt werden. Es geschah dies unter einem Überdruck von Stickstoffgas, der

[1]) Lieb. Ann. **230**, 73, 137, besonders 119 und 149 (1885); **251**, 1 (1889). — Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 2069 (1879); **16**, 1027, 2898 (1883).

einer Bombe entnommen war und aus einem Gasometer zwei Flaschen mit alkalischer Hydrosulfitlösung[1]) zu passieren hatte.

Die eigentlichen kinetisch-katalytischen Reaktionsversuche mussten natürlich auch in möglichst sauerstofffreier Atmosphäre vorgenommen werden.

Wir wählten dazu CO_2-Gas, bei spätern Versuchen N_2-Gas, welches ein glühendes Kupferrohr und sodann eine Methylenweissküpe bei 25° durchstrichen hatte. Bei der Versuchstemperatur 25° ist übrigens die Einwirkung von Luftsauerstoffspuren auf die gebildete Leukobase in saurer Lösung nur eine relativ langsame. Das kinetische Reaktionsgemisch (200 oder 225 ccm Flüssigkeit) befand sich im Thermostaten bei 25·00° in einem Erlenmeyerkolben von ca. $^1/_3$ Liter Inhalt, der mit dreifach durchbohrtem Stopfen zur Zu- und Ableitung dieses schützenden Gasstromes und zur analytischen Probeentnahme versehen war. Der Gasstrom ging nur über die Flüssigkeit hinweg, nicht durch dieselbe. Um Verluste durch Ameisensäureverdampfung zu vermeiden, wurde der Gasstrom, bevor er in die Reaktionsgefässe eintrat, über eine gleichkonzentrierte Ameisensäurelösung derselben Temperatur geleitet. Zur Analyse entnahm man in bestimmten Zeitintervallen dem Reaktionsgefäss jedesmal 25 ccm, die zwecks sofortiger Arretierung der Reaktion aus einer schnell ausfliessenden Pipette in ein Gemisch von 25 ccm konzentrierter *KCl*-Lösung und ebensoviel verdünnter *HCl*-Lösung gegeben wurden. Da, wie wir bald sehen werden, das Cl'-Ion für die hier studierte *Pt*-Katalyse ein erhebliches Gift ist, so wurde dadurch die katalytische Reduktionsreaktion sofort zum Stillstand gebracht, wie wir uns auch durch besondere Versuche überzeugt haben. Da die nun folgende Titration der Probe in der Nähe des Siedepunktes ausgeführt werden musste, war besonders hierbei sorgfältigst jede Spur von Luftsauerstoff auszuschliessen, denn $1^1/_2$ ccm Sauerstoffgas hätten bereits genügt, um die in den 25 ccm Probeflüssigkeit in maximo eventuell vorhandene Menge Leukoverbindung wieder zum Farbstoff zurückzuoxydieren. Es musste also ein recht kräftiger CO_2-Strom (4 bis 5 Blasen in der Sekunde) das erhitzte Titriergefäss passieren, ausserdem aber dieser schnelle Gasstrom entsprechend intensiv gereinigt sein. Dies geschah, indem er zuerst ein 75 cm langes, in einem Verbrennungsofen zur Rotglut erhitztes, mit feinem Kupferpulver gefülltes Rohr und sodann noch eine 80—90° heisse Methylenweissküpe durchstreichen musste. Diese Reinigung genügte in der Tat, denn eine solche Leukoküpe bläute sich in diesem Gasstrome während 10 Minuten entweder gar nicht oder höchstens zuweilen nur so viel, dass bereits 0·1 ccm unserer $SnCl_2$-Lösung wieder Entfärbung hervorrief.

Die kinetischen Versuche wurden nun derart ausgeführt, dass in dem Erlenmeyerkolben Platinsol, Methylenblaulösung und Wasser in der angegebenen Reihenfolge gemischt, das Gefäss in den Thermostaten bei 25·00° gestellt und erst nach 10 Minuten langem Verweilen im Gasstrome ohne Unterbrechung desselben die Ameisensäurelösung zugegeben wurde. Hierauf wurden möglichst bald die ersten Proben bei gemessenem Zeitpunkte $z = 0$ herauspipettiert und wie oben angegeben, analysiert, und darauf ebenso in andern genau bestimmten, geeigneten Zeitpunkten z die spätern Proben zur Ermittlung der noch vorhandenen Methylenblaukonzentration entnommen.

In den folgenden Tabellen sind in der Überschrift stets die Anzahl g-Atome Platin, die anfänglich vorhandenen g-Mole Me-

[1]) H. Franzen, Gasanalytische Übungen, S. 22.

thylenblau und g-Mole Ameisensäure pro Liter des Reaktionsgemisches angegeben. In den Tabellen selbst sind die zu der (in Minuten angegebenen) Zeit z noch vorhandenen Konzentrationen c des Methylenblaues in ccm Zinnchlorürlösung pro 25 ccm der entnommenen Probe angegeben.

In den mit A bezeichneten Versuchen war das angewandte Platin nicht ganz iridiumfrei, sondern enthielt noch etwa 2 pro Mille Iridium. Auch war in Versuchsserie A kein Gelatinezusatz gemacht. Das Methylenblau wurde bei Serie A in Form des salzsauren Salzes angewandt. Die Konstante 0·4343 k wurde versuchsweise nach der Formel:

$$0{\cdot}4343\,k = \frac{1}{z}\lg^{10}\frac{c_1}{c_2}$$

berechnet, worin c_1 und c_2 die Methylenblautiter am Anfang und am Ende des Zeitintervalles z bedeuten.

Einfluss von Substrat- und Katalysatorkonzentration.

Die Versuche A_1 und A_2 zeigen zunächst, dass die Reaktion ohne den Zusatz von Platin als Katalysator bei 25° nur eine praktisch unmerklich kleine Geschwindigkeit besitzt und zeigen zugleich auch durch die Konstanz des Titers während 17 Stunden die Brauchbarkeit der Messmethode.

Ohne Platin: Versuch A_1 und A_2 in CO_2-Atmosphäre:
Pt 0·000 00; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05.

A_1

z	—	20	79	114	1020	Minuten
c	28·0	27·9	28·0	28·1	28·4	ccm

A_2

z	—	22	81	116	1020	Minuten
c	28·3	28·2	28·3	28·2	28·1	ccm

Versuch A_3 und A_4 in CO_2-Atmosphäre sowie A_5 und A_6 in N_2-Atmosphäre zeigen beim Vergleich mit A_1 und A_2 die beschleunigende Wirkung eines Zusatzes von nur 0·00018 g-Atom *Pt* pro Liter, ferner die Übereinstimmung von Parallelversuchen, sowie, dass die logarithmische Zeitformel wenigstens annähernd hier häufig gilt.

Platinkatalyse: Versuche A_3; A_4; A_5; A_6.
Pt 0·00018; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05.

A_3. Im CO_2-Strom.

z	—	11·5	25	36·5	47	91	205
c	23·0	18·6	15·1	12·5	10·0	6·0	entfärbt
0·4343 k	—	0·0080	0·0073	0·0073	0·0077	0·0068	—

A_4. Im CO_2-Strom.

z	—	13·5	30	45	70	115·5	154·5
c	23·8	18·2	14·0	11·2	7·6	2·9	entfärbt
0·4343 *k*	—	0·0084	0·0077	0·0073	0·0070	0·0079	—

A_5. Im N_2-Strom.

z	—	16	36	47	74·5	119	151
c	25·0	17·4	12·9	8·8	5·9	2·6	entfärbt
0·4343 *k*	—	0·0076	0·0080	0·0085	0·0079	0·0083	—

A_6. Im N_2-Strom.

z	—	13	31·5	47·5	78·5	125·5	—
c	23·4	18·0	13·9	11·1	6·4	2·6	—
0·4343 *k*	—	0·0088	0·0072	0·0068	0·0072	0·0076	—

Versuch A_7; A_9. Verkleinerung der Platinkonzentration:
Pt 0·00012; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05.

A_7. Im CO_2-Strom.

z	—	23·5	55·5	120·5	272	419·5
c	26·8	20·2	17·1	13·1	8·1	7·3
0·4343 *k*	—	0·0052	0·0035	0·0026	0·0019	0·00096

A_9. Im CO_2-Strom.

z	—	33	73	175	320	403
c	25·9	20·1	16·8	11·8	7·2	5·8
0·4343 *k*	—	0·0033	0·0025	0·0019	0·0017	0·0016

Versuch A_8; A_{10}. Vergrösserung der Blaukonzentration:
Pt 0·00018; Methylenblauchlorid 0·0101; Ameisensäure 1·05.

A_8. Im CO_2-Strom.

z	—	20	71·5	119·5	271	416
c	52·6	46·0	39·8	36·8	30·2	26·7
0·4343 *k*	—	0·0030	0·0017	0·0013	0·00080	0·00071

A_{10}. Im CO_2-Strom.

z	—	29·5	69	171	329·5	398
c	53·5	46·6	42·1	34·0	26·7	24·7
0·4343 *k*	—	0·0021	0·0015	0·0012	0·00091	0·00084

Grössere Platinkonzentrationen:

Versuch A_{12}. Im CO_2-Strom.

Pt 0·00024; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05.

z	—	10	20	38	60	79
c	24·8	16·4	12·3	7·4	2·9	Entfärbungspunkt[1])
0·4343 *k*	—	0·018	0·015	0·014	0·015	—

[1]) Der Zeitpunkt, in welchem das Reaktionsgemisch sich eben entfärbt, war in den meisten, nicht allzu langsamen Versuchen auffallend scharf bestimmbar und ist in solchen Fällen mit „Entfärbungspunkt" bezeichnet.

Versuch A_{14}. Im CO_2-Strom.

Pt 0·00030; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05.

z	—	8·5	15·5	22	29	36·5	43·5
c	24·5	14·2	10·0	7·0	4·4	2·1	Entfärbungspunkt
0·4343 *k*	—	0·028	0·018	0·025	0·026	0·029	—

Versuch A_{12}. Einfluss von Cl'-Ion. Im CO_2-Strom.

Pt 0·00018; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05; *KCl* 0·00505.

z	—	17	56·5	97·5	137·5	257
c	25·9	21·1	15·0	12·7	9·8	3·6
0·4343 *k*	—	0·0051	0·0037	0·0031	0·0031	0·0032

Versuch A_{15}. Einfluss von SO_4''-Ion. Im CO_2-Strom.

Pt 0·00018; Methylenblauchlorid 0·00505; Ameisensäure 1·05; K_2SO_4 0·00505.

z	—	11·5	29·5	52·5	84·5	134·5
c	22·4	17·3	13·1	10·0	6·4	2·8
0·4343 *k*	—	0·0098	0·0079	0·0067	0·0064	0·0067

Als wir nun aber in Versuch A_7 und A_9 ceteris paribus die Platinmenge gegenüber den Versuchen A_3 bis A_6 nur um 33% verkleinerten, sank wie man sieht die Reaktionsgeschwindigkeit viel stärker und die Konstanten fielen auch während desselben Versuches enorm; auch war die Übereinstimmung der beiden Parallelversuche eine schlechte. Unsere Vermutung, dass dieser Umstand nicht von der Verminderung der Platinkonzentration allein herrühre, sondern dass die Lähmung der Reaktion durch eine zu starke Zunahme des relativen Verhältnisses zwischen Methylenblaukonzentration und Platinmenge zustande komme, wie bei der Schardingerschen Reaktion (vgl. S. 38), bestätigte sich in den darauffolgenden Versuchen A_8 und A_{10}, in welchen eine starke Lähmung der gleichen Platinmenge, wie sie in den Versuchen A_3 bis A_6 vorhanden war, ceteris paribus in scheinbarem Widerspruche zum Massengesetze nur dadurch eintrat, dass wir die anfängliche Konzentration des Substrates Methylenblauchlorhydrat auf das doppelte erhöht hatten. Dementsprechend zeigt sich nun auch beim Vergleich der Versuche (A_7; A_9) (A_3 bis A_6) und A_{13}; A_{14}, wie ceteris paribus bei Vergrösserung der Platinkonzentration von 0·00012 bis 0·00030 die Geschwindigkeit der Reaktion durchaus nicht proportional der Menge des Platinkatalysators wächst, sondern dass anscheinend das Platin erst von einem Schwellenwert seiner Konzentration an entsprechende und zwar sehr grosse Werte der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft. Um die Vermutung zu prüfen, dass die lähmende Wirkung der Erhöhung der Methylenblaukonzentration von 0·00505 auf 0·0101 Mol pro Liter

(Versuche $A_{3, 6}$ und $A_{8, 10}$) wenigstens zum Teil der Vermehrung der Cl'-Konzentration des angewandten salzsauren Farbstoffsalzes zuzuschreiben war, erhöhten wir in Versuch A_{12} die Cl'-Konzentration jetzt, anstatt durch Mehrzugabe von salzsaurem Methylenblau, um ebensoviel wie in Versuch $A_{8, 10}$, nur dadurch, dass wir ceteris paribus in Versuch A_{12} zu 0·00505 Mol salzsauren Methylenblaues 0·00505 Mol Chlorkalium pro Liter des Reaktionsgemisches hinzufügten. Im Parallelversuch A_{15} fügten wir anstatt des Chlorkaliums 0·00505 Mol Kaliumsulfat hinzu, um die Wirkung eines andern Salzes zu beobachten. Beim Vergleich der Versuche A_{3-6} mit A_{12} und A_{15} sieht man, dass in der Tat eine geringe Erhöhung der Chlorionkonzentration die Platinwirksamkeit stark herabsetzt[1]) (wie bei der Schardingerschen Reaktion S. 40), dass dagegen die äquivalente Menge SO_4''-Ion keine so erhebliche lähmende Wirkung besitzt. Es wurde daher von jetzt an an Stelle des salzsauren Methylenblaues das schwefelsaure Methylenblau angewandt, um den Einfluss des Cl'-Ions möglichst auszuschalten.

Eine hierzu brauchbare Sulfatlösung dieser Farbbase wurde aus dem Chlorhydrat der Bad. Anilin- und Sodafabrik durch Umsetzung einer wässerigen Lösung mit der berechneten Menge Silbersulfat auf dem Wasserbade gewonnen, wobei darauf gesehen wurde, dass in der Lösung kein Überschuss an Silber zugegen war. Das abgeschiedene Chlorsilber muss nach dem Erkalten und längerem Stehen durch wiederholte, sorgfältige Filtration entfernt werden, was in diesem Falle, da es sich anscheinend leicht in Spuren als Kolloid in der Flüssigkeit hält, nicht immer ganz leicht ist (siehe später S. 53).

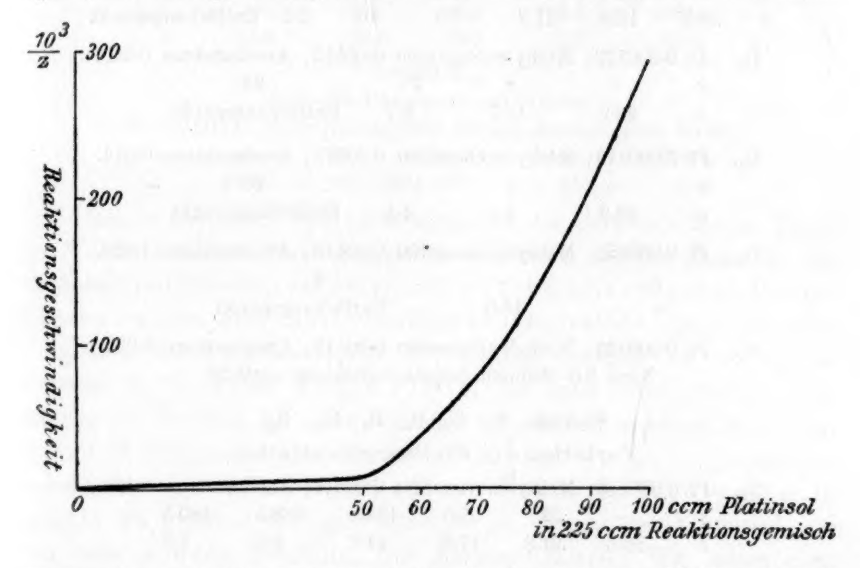
Die folgende Versuchsserie B unterscheidet sich von der vorangehenden Reihe A dadurch, dass an Stelle des salzsauren Salzes das Sulfat des Methylenblaues angewandt wurde, dass ferner in der Versuchsserie B wie in einem Teile der spätern Versuchsserie C als „Schutzkolloid“ für das Platin der Mischung 0·004 % Gelatine zugesetzt war, und dass die Reihenfolge in der Herstellung der Mischung dahin abgeändert war, dass zunächst Platinsol, Gelatinelösung, Ameisensäure und Wasser zusammengegeben und 10 Minuten lang im Stickstoff-Gasstrom im Thermostaten stehen gelassen wurden, bevor man schliesslich die Lösung des Methylenblausulfates rasch hinzufügte.

Man sieht in den erhaltenen Versuchen B_1 bis B_5 deutlich, wie hier, nachdem der lähmende Einfluss des Cl'-Ions ausgeschlossen ist, die Reaktionsgeschwindigkeit regelmässig mit der Konzentration des reduzierenden Substrates, nämlich der Ameisensäure steigt und zwar ist sie bei sehr nahe gleichen Konzentrationen

---

[1]) Jedoch ist, wie wir S. 51 sehen werden, nicht der ganze Rückgang der Konstante von Versuch A_{3-6} zu Versuch $A_{8, 10}$ nur auf die Cl'-Konzentrationsvermehrung, sondern auf die Wirkung des Methylenblaues selbst zurückzuführen.

von Substraten und Katalysator im Blausulfatversuch B_4 eine ungeheuer viel raschere als in den Blauchlorhydratversuchen A_3 bis A_6, ja sie ist in B_4 und B_5 bereits eine unhandlich schnelle geworden. Auch in einer andern hier nicht angegebenen Versuchsreihe (C_3) mit neuem Methylenblau- und Platinpräparat zeigte sich, dass 0·000193 g-Atom Platin mit 1-norm. Ameisensäure und 0·004 % Gelatine die Menge 0·00513 Mol Methylenblau pro Liter als salzsaures Salz in $^3/_4$ Stunden noch nicht vollständig reduzierten, wohl aber die äquivalente Menge Methylenblausulfat in drei Minuten entfärbten.



Dennoch zeigte sich auch hier trotz Abwesenheit des Cl'-Ions dieselbe Abnormität, wie früher, wenn man mit der Platinkonzentration im Verhältnis zu den Substratkonzentrationen unter einen gewissen Wert herunter ging. So fällt im Gegensatz zu den Versuchen B_1 bis B_5 in den Versuchen B_{12} bis B_{14} die Reaktionsgeschwindigkeit ceteris paribus bei gleicher aber sehr kleiner Platinkonzentration mit steigender Ameisensäurekonzentration. Anscheinend wird auch hier das Platin, wenn es in relativ zu geringer Menge vorhanden ist, durch die Ameisensäure immer mehr „vergiftet".

Wie plötzlich die Reaktionsgeschwindigkeit ceteris paribus von einem gewissen Werte der Platinkonzentration an zunimmt, zeigt ein Vergleich der Versuche B_1; B_6; B_7; B_8; B_9; B_{10}; B_{11} miteinander. Dasselbe wird aus der Figur deutlich, in welcher als Ordinaten

und Mass der Reaktionsgeschwindigkeit die reziproken Zeiten gleichen Umsatzes in diesen nur bezüglich der *Pt*-Konzentration verschiedenen Versuchen, als Abszissen die hierbei angewandten verschiedenen Platinkonzentrationen aufgetragen sind.

Versuche B_1; B_2; B_3; B_4; B_5.

Variation der Ameisensäurekonzentration bei hoher konstanter Platinkonzentration.

B_1. *Pt* 0·000173; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	6·5	13·5	21·5	29	34	41·5
c	24·5	16·8	11·7	7·0	4·1	2·3	Entfärbungspunkt

B_2. *Pt* 0·000173; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·385.

z	—	8	17	23
c	23·6	12·7	3·7	Entfärbungspunkt

B_3. *Pt* 0·000173; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·514.

z	—	9	16·5	20
c	23·8	9·1	4·4	Entfärbungspunkt

B_4. *Pt* 0·000173; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 1·028.

z	—	6
c	18·5	Entfärbungspunkt

B_5. *Pt* 0·000173; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 3·084.
Nach 3·5 Minuten bereits vollständig entfärbt.

Versuche B_6; B_7; B_8; B_9; B_{10}; B_{11}.

Variation der Platinkonzentration.

B_6. *Pt* 0·000115; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	32	92·5	154·5	288·5	480·5
c	26·5	21·8	17·2	14·0	9·3	4·3

B_7. *Pt* 0·000138; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	10	20	54	73	88	105
c	25·1	17·8	13·8	7·7	4·5	2·0	Entfärbungspunkt

B_8. *Pt* 0·000161; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	7	21	30	43
c	25·3	17·2	8·5	4·7	Entfärbungspunkt

B_9. *Pt* 0·000173; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	5	15·5	24	35
c	25·1	17·8	10·2	5·4	Entfärbungspunkt

B_{10}. *Pt* 0·000195; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	5·5	12·5	18·5
c	24·9	13·5	6·0	entfärbt

B_{11}. *Pt* 0·000230; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	7	11
c	25·0	8·5	Entfärbungspunkt.

Versuche B_{12}; B_{13}; B_{14}.

Variation der Ameisensäurekonzentration bei kleiner konstanter Platinkonzentration.

B_{12} (Doublette zu B_6). *Pt* 0·000115; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·128.

z	—	20·5	47	111	229
c	26·8	23·3	20·4	17·0	12·8

B_{13}. *Pt* 0·000115; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·385.

z	—	6·5	79	151	321	418
c	27·1	24·6	19·1	17·3	12·5	9·6

B_{14}. *Pt* 0·000115; Methylenblausulfat 0·00513; Ameisensäure 0·514.

z	—	8·5	43·5	69·5	113·5
c	27·9	25·5	23·3	22·7	21·0

Versuch B_{15}.

Höhere Blaukonzentration.

Pt 0·000173; Methylenblausulfat 0·0103; Ameisensäure 0·128.

z	—	17	58	128	226
c	51·6	48·7	46·8	44·1	42·0.

Dass es aber auch hier nicht allein auf die absolute Menge Platin pro Volumeneinheit Reaktionsgemisch ankommt, sondern (auch in Abwesenheit von Chlorion) auf das relative Verhältnis zwischen Platinkonzentration und Methylenblaukonzentration, geht aus dem Vergleiche der Parallelversuche B_1 und B_{15} deutlich hervor, wo im Versuch B_{15} dieselbe Menge Platin, die unter sonst gleichen Umständen in Versuch B_1 recht wirksam ist, bei Anwendung der doppelten Konzentration des Methylenblausulfats unvergleichlich schwächere Katalyse bewirkt, also von diesem Substrate, wenn es in relativ zu grosser Menge vorhanden ist, ebenso gelähmt wird, wie von dem andern Substrate, der Ameisensäure. Wir sehen also, dass die stärkere Wirkung einer höhern Platinkonzentration wieder aufgehoben werden kann durch Anwendung zu grosser Substratmengen, und dass umgekehrt kleinere Platinmengen ausserordentlich rasch wirken können, wenn die Mengen des ihnen zur Katalyse gebotenen Substrates entsprechend genügend klein sind. Dass hier aber doch Katalyse vorliegt, obwohl der Katalysator um so unwirksamer erscheint, je mehr Substrat er zu bewältigen hat, geht deutlich daraus hervor, dass je ein g-Äquivalent Platin immerhin noch eine sehr viel grössere Anzahl Äquivalente Methylenblau mit Ameisensäure umzuwandeln vermag.

Ob die gefundene Lähmung der Platinwirkung durch zu grosse Mengen Ameisensäure oder Methylenblau einer Wirkung dieser Substrate selbst oder nur „giftigen" Verunreinigungen derselben zuzuschreiben ist, dürfte nur durch besondere, ziemlich umständliche

Untersuchungen festzustellen sein. Wir halten die erstere Alternative vorderhand für die wahrscheinlichere.

Einfluss der „Inkubationsdauer" der Substrate und andre Störungen.

In Analogie zur Wirkung andrer Katalysengifte war es nicht unmöglich, dass die lähmende Wirkung grosser Mengen Ameisensäure oder Methylenblau eine gewisse Zeit braucht, so dass diese lähmende Wirkung um so grösser erscheint, je länger das Platin vor der katalytischen Prüfung mit dem betreffenden Gifte in Berührung war („Inkubationszeit").

Für 0·00513 Mol. Methylenblauchlorid und 1·008-norm. Ameisensäure pro Liter Reaktionsgemisch mit 0·004% Gelatine stellten wir fest, dass 0·000193 g Atom Platin pro Liter geradeso wirksam waren, wenn wir das Metallsol mit der Ameisensäure (und der Gelatine) vorher 2 Stunden hatten stehen lassen, als wenn wir es erst kurz vor dem Versuche zur Ameisensäure brachten. Bei Ameisensäure war also keine solche „Inkubationszeit" bemerklich.

Dagegen zeigte sich deutlich ein solcher die Lähmung verstärkender Einfluss der „Inkubationsdauer" beim Methylenblau, als man dieses als Sulfat vor der Reaktion einige Zeit lang mit dem Platinsol allein stehen liess (diese Inkubationsdauer war $5^1/_2$ Stunde in Versuch C_{10}, 20 Minuten in den Versuchen C_{11A} und C_{12A}) und die nun erhaltene katalytische Reaktionsgeschwindigkeit mit derjenigen bei sofortiger Anstellung der Reaktion, also bei der Inkubationsdauer Null in den parallelen Versuchen C_9; C_{11} und C_{12} verglich.

Inkubationsdauer des Platins mit Methylenblau.

Versuch C_9 bis C_{12A}. (Überall 0·004% Gelatine und im N_2-Gasstrom.)

C_9. Platin 0·000129; Methylenblausulfat 0·00425; 0·126 Ameisensäure. Inkubationsdauer Null.

z	—	9 Min.	19 Min.
c	28·0	5·9	Entfärbungspunkt.

C_{10}. Konzentration wie in C_9, aber Inkubationsdauer $5^1/_2$ Stunden mit Methylenblausulfat.

z	—	8·5	18·5	27·5	33·5	40·5
c	30·5	20·9	10·3	6·7	3·6	Entfärbungspunkt.

C_{11}. Platin 0·000129; Methylenblausulfat 0·00425; 0·048 Ameisensäure. Inkubationsdauer Null.

z	—	7·5	17	27·5	50·5	92·2
c	32·1	17·1	12·8	10·7	6·0	Entfärbungspunkt.

C_{11A}. Konzentration wie in C_{11}; aber Inkubationsdauer 20 Min. mit Methylenblausulfat.

z	—	13·5	23	31·5	51	78
c	33·1	21·3	16·5	14·0	9·5	3·1

C_{12}. Platin 0·000129; Methylenblausulfat 0·00425; Ameisensäure 0·120. Inkubationsdauer Null.

z	—	10	17
c	28·0	4·0	Entfärbungspunkt.

C_{12A}. Konzentration wie in C_{12}; aber Inkubationsdauer 20 Min. mit Methylenblausulfat.

z	—	7	15·5	22	26·5
c	29·9	16·9	6·0	2·1	Entfärbungspunkt.

Man sieht aus obigen Versuchen, wie ein vorheriges Stehenlassen des Platins mit Methylenblausulfat die Reaktion verzögert. Bei langsam verlaufender Reaktion (C_{11} und C_{11A}) verschwindet übrigens der Unterschied in der Geschwindigkeit der Versuche mit und ohne vorherige Inkubation mit fortschreitender Reaktion immer mehr, bei schnell verlaufender Reaktion (C_{12} und C_{12A}) bleibt er aber bis zum Schlusse sehr stark bestehen. Man sieht auch in Versuch C_{11} und C_{11A}, dass dieser durch die Inkubationsdauer bedingte Unterschied sich bei langsamen Versuchen schon nach etwa 15—20 Minuten Reaktionsdauer ausgleicht (die Reaktionsdauer für das spätere Versuchsstadium von $c = 15·0$ bis zu 7·0 ccm beträgt in beiden Versuchen 31·5 Minuten, während sie in dem ersten Stadium des Versuches von $c = 30$ ccm bis zu 15 ccm im Verhältnis 10 : 25 in beiden Versuchen verschieden war); daher liess man, um Ungleichheiten durch die Mischungsdauer vor dem Versuche möglichst auszuschalten, in den spätern Versuchen das Platin mit dem Methylenblau vor Beginn der Katalyse stets 20 Minuten gemischt stehen.

Es ist nun wohl nicht uninteressant, dass R. Trommsdorff (loc. cit. S. 299) in seiner sorgfältigen Arbeit über die Schardingersche Reaktion mit Milch berichtet, dass auch das Schardingersche Enzym nach kurzer Vorbehandlung mit Methylenblau eine Verlangsamung seiner Wirkung zeigt.

Ein andrer schädlicher und oft sehr grosser Einfluss, auf welchen wir achten mussten, ist die stark lähmende Wirkung von Spuren *AgCl*, die in der Methylenblausulfatlösung bei ihrer Herstellung aus Methylenblauchloridlösung nach S. 48 sehr leicht kolloid gelöst bleiben können. Wir wurden auf diese Tatsache durch die Beobachtung geführt, dass dieselbe schon mehrmals filtrierte Lösung von Methylenblausulfat, von welcher eine Probe zu Versuch C_8 gedient hatte, sehr viel rascher in einem sonst gleichen Versuche C_9 reagierte, nachdem wir sie noch einmal filtriert hatten. In Versuch C_9 ist nach 19 Minuten bereits Entfärbung eingetreten, während die unfiltrierte Methylenblaulösung in Versuch C_8 in der gleichen Zeit erst zu 40% reduziert war. Diese Erfahrung hat sich uns wiederholt bestätigt und veranlasst, die mit Silbersulfat erhaltene Methylenblausulfatlösung vor Gebrauch sehr oft und sorgfältig durch doppelte und dreifache Filter zu reinigen und zwischen Vergleichsversuchen niemals zu filtrieren.

Einfluss der Filtration und eines *AgCl*-Gehaltes der Blaulösung:

C_8. Platin 0·000129; Methylenblausulfat 0·00425; Ameisensäure 0·126.

z	—	9·5	19	27	46
c	27·1	19·9	16·2	13·5	8·2

C_9. Konzentration wie in C_8, aber Methylenblau filtriert.

z	—	9	19
c	28·0	5·9	Entfärbungspunkt.

C_6. Platin 0·000193; Methylenblauchlorid 0·00513; Ameisensäure 1·008.

z	—	8	16	30·5	47	66	88·5	139
c	29·5	20·8	17·0	12·7	9·5	7·0	5·1	1·5

C_7. Konzentrationen wie in C_6, aber zur Methylenblaulösung vorher Spur Ag_2SO_4 zugesetzt.

z	—	13	61	108
c	30·6	27·8	25·0	24·5

Dass hier wirklich Spuren von *AgCl* lähmend wirken können, liess sich durch zwei Parallelversuche mit salzsaurem Methylenblau zeigen, von welchen der eine Versuch C_6 ohne Zusatz von Silberlösung, dagegen Versuch C_7 nach vorheriger Zugabe von zwei Tropfen einer verdünnten Silbersulfatlösung zum Methylenblau angesetzt worden war. In letzterem Falle erweist sich, wie man sieht, die Katalyse erheblich gelähmt.

In dieselbe Kategorie von zu beachtenden Störungen gehört die von uns festgestellte Tatsache, dass ein mehrstündiger (4½ Stunden) Strom von CO_2-Gas oder N_2-Gas über die Platinlösung geleitet, deren Wirksamkeit ganz erheblich vermindern kann, besonders CO_2. Ähnliches hatte schon Leo Liebermann[1]) bei der H_2O_2-Katalyse beobachtet. Es ist nicht ganz sicher, ob diese Wirkung den betreffenden Gasen oder spurenhaften, giftigen Verunreinigungen derselben zuzuschreiben ist, oder ob sie auf einer Änderung in der Menge des vorhandenen Sauerstoffes oder Wasserstoffes, wie Liebermann behauptet, beruht. Für unsre Versuche hat diese Erscheinung keine sehr erhebliche Bedeutung, da bei ihnen der Gasstrom meist nur viel kürzere Zeit einwirkte. Immerhin wurde von jetzt an nur noch N_2-Gas zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes im Reaktionsgefäss benutzt, da dieses anscheinend weniger verändernd wirkte als CO_2-Gas.

Einfluss von Formiatanion oder von Wasserstoffion.

Um die elektrolytische Dissociation der freien Ameisensäure, bzw. auch die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration zurückzudrängen, wurde in den folgenden Versuchen C_{13}—C_{15} Natriumformiat zugegeben. Während wir auf S. 42 gezeigt haben, dass die Alkalisalze der Ameisensäure allein ohne freie Säure keine Reduktion des Methylenblaues bewirken, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit merklich mit grösserem Zusatze des Alkalisalzes zur Ameisensäure. Dasselbe Resultat

[1]) Arch. d. ges. Physiol. **104,** 162 (1904).

wurde, wie aus der Ionentheorie von Arrhenius zu erwarten war, natürlich auch bei Zusatz von Kaliumformiat erhalten. Da wir vermuteten, dass diese Beschleunigung der Zurückdrängung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der Ameisensäure zuzuschreiben sei, setzten wir in den Versuchen C_{19} und C_{20} verdünnte Schwefelsäure an Stelle des Natriumformiates hinzu. Der Erfolg war der erwartete, dass nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit durch den $H^{\cdot}$-Zusatz sehr stark verzögert wurde, wie man aus dem Vergleiche der Versuche C_{19} und C_{20} mit dem zugehörigen Nullversuch C_{12A} erkennen kann.

Einfluss ameisensaurer Salze oder von $H^{\cdot}$-Ion.

C_{13}. Platin 0·000129; Methylenblausulfat 0·00425; Ameisensäure 0·048. *Na*-Formiat 0·026-mol.

z	—	12	26	36·5	48	63
c	33·3	25·9	18·7	13·1	6·8	bereits entfärbt.

C_{14}. Konzentrationen wie oben, aber *Na*-Formiat 0·052-mol.

z	—	7	21	29·5	39	47
c	31·7	26·5	17·5	11·3	5·0	Entfärbungspunkt.

C_{15}. Konzentrationen wie oben, aber *Na*-Formiat 0·13-mol.

z	—	7	15	23	30	37·5
c	29·2	21·8	16·8	11·0	5·8	Entfärbungspunkt.

C_{19}. Platin 0·000129; Methylenblausulfat 0·00425; Ameisensäure 0·120. $\frac{H_2SO_4}{2}$ 0·0089.

z	—	6·5	17·5	27·5	36·5
c	35·1	24·9	13·3	6·2	Entfärbungspunkt.

C_{20}. Konzentrationen wie in C_{19}; aber $\frac{H_2SO_4}{2}$ 0·089.

z	—	19	53	83	106·5	128
c	33·9	26·3	13·9	6·3	2·2	bereits entfärbt.

Einfluss der Temperatur.

Um den Einfluss der Temperatur festzustellen, wurden drei genau gleiche parallele Versuche C_{21}; C_{22}; C_{23} bei den Temperaturen 15·0°; 25·0° und 35·0° angestellt, und zwar ohne Gelatinezusatz. Hier und in allen folgenden Versuchen wurde ein als besonders rein (namentlich iridiumfrei) von Heraeus bezogenes Platin benützt.

Einfluss der Temperatur:

C_{21}. Platin 0·00124; Methylenblausulfat 0·00442; Ameisensäure 0·048; Temp. 15·00°.

z	—	7·5	13·5	22	32	43	55	71
c	25·3	21·8	18·7	14·1	12·0	9·4	6·8	5·1

C_{22}. Konzentrationen wie oben, aber Temp. 25·00°.

z	—	5·5	12·5	18·5	25	34·5	42·5	50·5
c	24·5	19·7	15·2	11·3	7·2	3·5	1·5	bereits entfärbt.

C_{23}. Konzentrationen wie oben, aber Temp. 35·00°.

z	—	7	12·5	18	26·5	32
c	24·9	12·2	7·8	4·2	1·8	bereits entfärbt.

Die für den Umsatz von 24 ccm auf 12 ccm nötigen Zeiten verhalten sich in diesen drei Versuchen wie 29 : 16·5 : 7·5; die Reaktionsgeschwindigkeit stieg also pro 10° Temperaturzuwachs ungefähr auf das Doppelte. Jedoch erweist sich die katalytische Wirksamkeit der Platinflüssigkeit für die hier beschriebene Reaktion erheblich vermindert, wenn man sie vor der Reaktion längere Zeit gekocht hat. So war (vgl. Tabelle im nächsten Kapitel) in den Versuchen C_{36} und C_{37} die Platinflüssigkeit vor der katalytischen Reaktion 25 Minuten lang unter Ergänzung des Wasserverlustes gekocht worden und hat dadurch erheblich an Wirksamkeit eingebüsst, wie man deutlich beim Vergleich mit dem Parallelversuch C_{24}, bei welchem kein Kochen vorangegangen war, ersieht. Die graphisch interpolierte Reaktionsdauer der Umsetzung von 25 ccm auf 12·5 ccm $SnCl_2$-Titer war so durch vorheriges Kochen von 11·5 Minuten auf (im Mittel) 48 Minuten gestiegen. Diese Lähmung der Platinwirkung durch Erhitzen erinnert wieder lebhaft an die analoge Erscheinung beim Erwärmen von Fermentlösungen, auch von Schardingerschem Ferment in der Milch.

Vergiftungserscheinungen bei der Ameisensäure—Methylenblau-Katalyse.

Eine ähnliche Analogie zwischen Enzymen und kolloidem Platin zeigt sich bekanntlich auch in dem die katalytische Wirkung lähmenden Einflusse von oft auffallend geringen Spuren gewisser „Gifte". In frühern Abhandlungen ist dies für die katalaseähnliche Wirkung der „anorganischen Fermente" und im ersten Teile dieser Arbeit auch für die Schardingersche Reaktion derselben gezeigt worden und die nun zu beschreibenden Versuche konnten dasselbe nunmehr auch für die hier studierte „Hydrogenase"-Wirkung bei der Reduktion mit Ameisensäure feststellen. Auch hier wurde, um das Bild nicht durch eventuelle Nebenwirkungen zu trüben, überall der Gelatinezusatz vermieden.

Bei diesen „Vergiftungs"-Versuchen wurde stets so vorgegangen, dass bei 25° zunächst das Platinsol mit der Methylenblaulösung gemischt wurde und nach 10 Minuten die „Giftlösung" hinzugegeben wurde, worauf erst nach weitern 10 Minuten durch schliessliche Zugabe der Ameisensäurelösung die Reaktion begonnen wurde. Das Methylenblau stand demnach mit dem Platin vor Beginn der Reaktion wie bei den Nullversuchen immer 20 Minuten, das Gift mit dem Platin 10 Minuten in „Inkubation". Wie man aus der folgenden Versuchstabelle und namentlich aus den Zahlen der letzten Vertikalspalte, welche die Zeiten gleichen Umsatzes (von 25 ccm auf 12·5 ccm $SnCl_2$-Titer) unter sonst gleichen Umständen mit und ohne Giftzusätze vergleicht, ersehen kann, wirkt Cl'-Ion noch sehr deutlich lähmend in ca. $^1/_{1100}$-norm. Lösung, ebenso Cyankalium oder Jod in $^1/_{1000000}$-norm., Quecksilberchlorid in $^1/_{250000}$-norm., Schwefelwasserstoff in $^1/_{110000}$-norm. Lösung. Hier finden sich also ganz ähnliche Verhältnisse[1]) wieder, wie bei der Lähmung der katalaseartigen Wirkung des Platinsols[2]) oder bei der Lähmung der Knallgaskatalyse[3]) oder der Schardingerschen Reaktion (vgl. S. 40).

Vergiftung der Platinkatalyse bei der Reaktion zwischen Methylenblau und Ameisensäure:

In den stets bei 25·00° angestellten Versuchen der folgenden Tabelle sind überall angewandt die Konzentrationen:

Pt 0·000124; Methylenblausulfat 0·00442; Ameisensäure 0·048.

Bezeichnung des Versuches		Gift pro Liter									Umsatzdauer von $c = 25$ bis zu $c = 12·5$ ccm
C_{24}.	Nullvers.	Keines	z	—	6	12·5	19	25	40		11·5 Min.
			c	26·3	18·5	12·4	7·3	4·4	1·7		
C_{25}.	„	0·0044 *KCl*	z	—	6	17	41	72	102	129	67·5 „
			c	27·6	25·4	23·1	18·8	13·1	6·8	3·4	
C_{27}.	„	0·00088 *KCl*	z	—	6·5	16	34·5	55·5	77·5		30 „
			c	26·0	22·8	19·3	11·7	6·5	3·7		
C_{28}.	„	$1·8 . 10^{-6}$ *J*	z	—	13	39	71	129			80 „
			c	27·0	23·9	19·0	14·8	7·8			

[1]) Die Lähmung der H_2-entwickelnden Reaktionen unterliegt noch der weitern Bearbeitung im Heidelberger Institut. Vgl. K. Jablczynski, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 748 (1908). J. W. Mc. Bain, Heidelberger Dissertation 1909.

[2]) Vgl. G. Bredig u. R. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899) und K. Ikeda, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 1 (1901).

[3]) C. Ernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 448 (1901).

Bezeichnung des Versuches		Gift pro Liter							Umsatzdauer von $c = 25$ bis zu $c = 12·5$ ccm
C_{29}.	„	$0·9 . 10^{-6} J$	z c	— 26·8	13 20·9	31 14·6	44 10·4		34·5 Min.
C_{30}.	„	$0·18 . 10^{-6} J$	z c	— 26·1	6 18·6	14 12·4			Keine Lähmung
C_{31}.	„	$1·00 . 10^{-6} KCy$	z c	— 26·5	9 22·1	19 19·2	42 13·5	63 7·3	42·5 Min.
C_{32}.	„	$4 \cdot 10^{-6} \frac{HgCl_2}{2}$	z c	— 25·9	12 20.3	25 16·3	36 13.6	50 11·0	40 „
C_{33}.	„	$2.10^{-6} \frac{HgCl_2}{2}$	z c	— 25·5	5.5 20·1	22 6·8			Keine Lähmung
C_{34}.	„	$9 . 10^{-6} \frac{H_2S}{2}$	z c	— 27·2	6 24·0	19 5 17·7	39·5 8·2	53.5 4.5	27 Min.
C_{35}.	„	$1·8 . 10^{-6} \frac{H_2S}{2}$	z c	— 25·6	7 18·3	16 10·1	24 4·9		Keine Lähmung
		Einfluss vorheriger Erhitzung des Platinsols:							
C_{36}.	„	Kein Giftzusatz, aber *Pt*-Lösung vorher 25 Min. gekocht	z c	— 27·4	7 24·7	22 18·9	37 15·8	52 12·8	52 Min.
C_{37}.	„	Wie in C_{36}	z c	— 27·6	5·5 24·5	20·5 18·5	34·5 14·5	51·5 11·5	43·5 „

Katalytische Wirkung der andern Metallsole bei der Ameisensäure—Methylenblau-Reaktion.

Es wurde nun auch nach dem Platin, obwohl nur qualitativ, das katalysierende Verhalten der verschiedenen andern, durch elektrische Zerstäubung erhaltenen Metallkolloide bei der Reduktion von Methylenblausulfat durch verdünnte wässerige Ameisensäure und die „Vergiftung“ dieser Katalyse durch verschiedene Zusätze studiert. Die Metallkolloide wurden als tiefgefärbte Flüssigkeiten direkt in den Konzentrationen angewandt, wie man sie bei der elektrischen Zerstäubungsmethode leicht erhält.

Unser Verfahren war dabei ein ganz ähnliches wie das auf S. 35 und 39 für die Schardingersche Reaktion mit den „anorganischen Fermenten“ beschriebene. Je 5 ccm der Metallsole des Palladiums und Iridiums wurden in dünnwandigen Reagenzgläsern mit je 4 ccm

Wasser (im Nullversuch) oder je 4 ccm wässeriger „Giftlösung" vermischt, 10 Minuten lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann je 3 ccm wässeriger Methylenblausulfatlösung und schliesslich je 3 ccm wässeriger Ameisensäurelösung hinzugegeben. Darauf wurde gut durchgemischt, das Röhrchen sofort in ein Wasserbad von 40° getaucht und die Zeit eventuell völliger Entfärbung beobachtet. Da Goldsol zu langsam wirkte, wurden von diesem grössere Mengen, nämlich 7 ccm, vom Wasser-, bzw. Giftzusatz nur 2 ccm, von der Blausulfatlösung 3 ccm und von der Ameisensäurelösung 4 ccm miteinander in der angegebenen Weise vermischt. Silbersol wirkte bei 40° und selbst bei 100° in diesem Falle gar nicht katalytisch auf die Reaktion zwischen Methylenblau und Ameisensäure ein, obwohl wir S. 39 sahen, dass es in alkalischer Lösung die Schardingersche Reaktion mit Formaldehyd sehr gut gibt. Wir haben also hier auch eine Art von „Spezifität"[1]) der „anorganischen Fermente" bei ziemlich analogen Reaktionen und sehr ähnlichen Metallkatalysatoren. Die Verhältnisse waren in der folgenden Tabelle so gewählt, dass zu Beginn der Reaktion ungefähr 0·00043 Mol Blaubase und 0·022 (bei den Goldversuchen 0·015) Mol Ameisensäure pro Liter Reaktionsgemisch vorhanden waren. Die Konzentration der Gifte im Reaktionsgemisch ist in g-Äquivalenten pro Liter in der ersten Vertikalspalte nachstehender Tabelle der Versuchsergebnisse angegeben:

Reduktion von Methylenblausulfat mit Ameisensäure.
Katalytische Wirkung der kolloiden Metalle und Lähmung derselben.
(Temperatur 40°).

Giftzusatz	zu Palladium	zu Iridium	zu Gold
Nur Wasser	Farbstofflösung war nach 2 Min. entfärbt	Farbstofflösung war nach 1 Min. entfärbt.	Farbstofflösung war nach 8 Min. entfärbt
$^1/_{37500}$ KCy	nach 18 Min. entfärbt	nach 23 Min. kaum merklich aufgehellt, aber nach 52 Min. entfärbt	nach 60 Min. noch stark gefärbt, nach 17 Stunden bei Zimmertemperatur ebenso und Metall ausgeflockt
$^1/_{18750}$ $\frac{HgCl_2}{2}$	nach 4·5 Min. entfärbt	nach 10 Min. entfärbt	nach 12·5 Min. entfärbt
$^1/_{46900}$ J	nach 27 Min. keine merkliche Entfärbung, auch nicht beim Erhitzen	nach 6 Min. entfärbt	nach 30 Min. noch stark gefärbt, nach 17-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur derselbe Zustand ohne Ausflockung

[1]) Vgl. übrigens G. Bredig u. K. Fajans, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 752 (1908).

Giftzusatz	zu Palladium	zu Iridium	zu Gold
$^1/_{12400}\ \frac{H_2S}{2}$	nach 6 Min. entfärbt	nach 2 Min. entfärbt	nach 60 Min. noch unverändert tief gefärbt, derselbe Zustand nach 17-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und Ausflockung des Metalles
$^1/_{37\cdot5}\ KCl$	nach 26·5 Min. keine merkliche Entfärbung, auch nicht beim Erhitzen	nach 12·5 Min. entfärbt	nach 60 Min. noch stark gefärbt, nach 17-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur etwas aufgehellt und Metall ausgeflockt

Die vorstehende Tabelle zeigt, dass auch die Metalle Palladium, Iridium und Gold für die Reduktion von Methylenblau mit Ameisensäure stark katalytisch wirken, besonders stark anscheinend das Iridium, und dass auch bei diesen Metallen die „Gifte“ Cyankalium, Sublimat, Jod, Schwefelwasserstoff, Chlorkalium stark lähmenden Einfluss haben, wie bei Platin, aber für die verschiedenen Metalle, namentlich das Jod und der Schwefelwasserstoff, anscheinend in ziemlich verschiedener Stärke. Ein exakterer Vergleich wird allerdings erst möglich sein, wenn man auch bei diesen Metallen quantitative Geschwindigkeitsmessungen, wie wir sie beim Platin gegeben haben, anstellt. Beim Iridium ist die verhältnismässig geringe Lähmung durch Jod und Schwefelwasserstoff auffallend; es sei daran erinnert, dass A. Brossa[1]) im Gegensatz zu andern Platinmetallen auch für die katalaseartige Wirkung des Iridiums auf H_2O_2 verdünnte Jodlösung unschädlich fand.

III. Schlussbetrachtungen.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Analogien zwischen der gewöhnlichen Katalyse und der Wirkung der direkten und indirekten Oxydasen und Hydrogenasen etwas näher zu untersuchen. Diese bekanntlich neuerdings besonders von W. Ostwald wieder stark betonten Ähnlichkeiten sind ja seit den Tagen von Berzelius und Schönbein aufgefallen und es genügt bezüglich der Oxydasen vorderhand auf die in den Lehrbüchern und namentlich in der sehr lehrreichen Arbeit von C. Engler und R. O. Herzog angegebene Literatur[2]), namentlich auf die Arbeiten von M. Jacoby, Röh-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 162 (1909).

[2]) Vgl. z. B. C. Oppenheimer, Die Fermente. E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chemie (2. Aufl.), S. 594. H. Schade, Bedeutung der Katalyse i. d. Medic., Kiel 1907. C. Engler u. R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 327 (1909).

mann und Spitzer, Pohl, Kastle und Shedd, Abderhalden, Abelous, Bourquelot, Bach, Chodat, Bertrand, Euler, Fokin, Fay, Neuberg, Battelli und Stern, Herzog, J. Grüss, Palladin, Krasnosselski u. a. hinzuweisen.

Formal ist es natürlich meist gleichgültig, ob man die Reaktion als eine sauerstoffübertragende oder als eine in umgekehrter Richtung wasserstoffübertragende ansieht, denn jede Oxydation eines Stoffes durch einen zweiten ist notwendig mit einer Reduktion dieses zweiten Stoffes verknüpft. Man kann daher die „sauerstoffübertragende“ Wirkung des Platins vom Methylenblau auf den Formaldehyd oder auf die Ameisensäure sowohl als analog zur Wirkung einer „Oxydase“ betrachten, wie auch als analog zur Wirkung einer Hydrogenase im Sinne von J. Grüss[1]), entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$C_{16}H_{18}N_3S.(SO_4)_{1/2} + HCO_2H = C_{16}H_{20}N_3S.(SO_4)_{1/2} + CO_2.$$

In der Tat kann man ja bekanntlich die meisten Reduktionsmittel gleichzeitig auch als Oxydationsmittel von entsprechend niedrigem Oxydationspotential betrachten. Der Wasserstoff, den sie als Reduktionsmittel abgeben, muss ja im Gleichgewichte einen solchen Druck und eine solche Konzentration annehmen, dass er im Gleichgewichte mit dem Sauerstoffdrucke des oxydierenden Stoffes ist. Das Platin würde also so lange, bis dies erreicht ist, katalytisch den Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu vereinigen haben. Dass Platinelektroden von den betreffenden Oxydations- und Reduktionsmitteln mit Sauerstoff- bzw. Wasserstoffbeladungen versehen werden können, ist bereits ausgesprochen[2]) und festgestellt[3]) worden. Doch ist dies nicht die einzige Erklärung der „sauerstoffübertragenden“ Wirkung des Platins und ebenso ist dabei keineswegs die intermediäre Bildung eines instabilen Platinoxydes ausgeschlossen, sondern sogar sehr wahrscheinlich[4]). Die Aktivierung vieler Oxydationsmittel bei ihrer Wirkung auf Guajac, Pyrogallol, Phenylendiamin usw. durch kolloides Platin usw. hat bereits Schaer qualitativ untersucht[5]).

---

[1]) J. Grüss, Ber. d. Deutsch. boten. Ges. **36a**, 627 (1908).

[2]) G. Bredig, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1894, No. 4. W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 740.

[3]) W. Nernst und A. Lessing, Nachr. d. k. Ges. Wiss. Göttingen (1902), 146. Weitere Literatur siehe B. Diethelm und F. Foerster, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 130 (1908); F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 128.

[4]) G. Bredig und A. v. Antropoff, Z. f. Elektroch. **12**, 587 (1906); R. Lorenz und P. E. Spielmann, ebenda **15**, 349 (1909); L. Woehler, Physikal. Zeitschr. **10**, 526 (1909); s. auch Ruer, Marie, Bornemann.

[5]) E. Schaer, Lieb. Ann. **323**, S. 32.

Ferner muss in Erwägung gezogen werden, dass gerade Formaldehyd in alkalischer Lösung mit einem Oxydationsmittel wie H_2O_2 sogar stürmisch Wasserstoff entwickelt[1]) und dass Ameisensäure unter gewissen, zurzeit von mir in Gemeinschaft mit Herrn G. Timofeeff untersuchten Bedingungen nach Deville und Debray[2]) in Kontakt mit gewissen Platinmetallen ebenfalls reichlich Wasserstoffgas und Kohlenoxyd entwickelt, so dass man die Reduktion des Methylenblaues auch als eine indirekte oder „gekoppelte“ Hydrierung auffassen könnte. Fragen dieser Art lassen sich jedenfalls nicht durch Gleichgewichts- und Potentialberechnungen allein, sondern wohl nur durch Geschwindigkeitsmessungen und eventuelle Unterschiede in den Lähmungserscheinungen aufklären, da letztere vermutlich bei Oxydationswirkungen des Platins andere sein können als bei Reduktionswirkungen[3]).

Nicht unerwähnt mag bleiben, dass nach einer Beobachtung von J. Grüss[4]) frisch ausgekochtes Platinmoor einer oxydierten Tetramethylparaphenylendiaminchloridlösung unter Entfärbung derselben Sauerstoff entziehen und an eine frische nicht oxydierte Lösung unter Violettfärbung derselben abgeben kann. Nach ihm verhalten sich auch die „Oxydasen“ der Kartoffelknollen gegen das Platin ebenso wie das Aminsalz, sie nehmen auch leicht Sauerstoff auf, transportieren ihn zu den Verbrauchsorten, wo sie ihn leicht wieder abgeben. Auch die Untersuchungen von W. Palladin[5]) schreiben den Atmungspigmenten der Pflanzen eine sauerstoffvermittelnde Rolle zu, er spricht sogar den Zellsaft der Pflanzen in diesem Sinne als „Pflanzenblut“ an. Dieselbe Rolle wie nach Palladin die „Phytohämatine“ spielt bekanntlich das Hämoglobin des Blutes als Vermittler und Transportmittel des Luftsauerstoffes in den tierischen Geweben. In diesen müssen dann wohl auch noch besondere Oxydationsfermente die Sauerstoffübertragung vom Oxyhämoglobin auf die oxydierbaren Substanzen katalysieren[6]).

Es war (schon vor Kenntnis der Arbeiten von Palladin und Grüss) die ursprüngliche Absicht unserer Untersuchung, in der kom-

---

[1]) O. Blank und H. Finkenbeiner, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2979 (1898).

[2]) Compt. rend. **78**, 1782.

[3]) Vgl. Engler und Herzog l. c.

[4]) J. Grüss, Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten **17**, 212.

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 207 (1908). Ber. d. deutschen Bot. Ges. **26a**, 125 (1908).

[6]) Vgl. die interessanten Beobachtungen von P. Ehrlich, Das Sauerstoffbedürfnis des Organismus, Berlin 1885. E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chemie (2. Aufl.), S. 551.

binierten Anwendung des Methylenblaues und des Platins bei der Oxydation des Formaldehydes oder der Ameisensäure ein „anorganisches Modell“ dieser Vorgänge zu studieren. Die Ameisensäure z. B. wird also bei 25° verbrannt werden können durch die kombinierte Wirkung zweier Arten von Katalysatoren, z. B. des Methylenblaues, das nach der Reduktion als Leukobase den eventuell eingeblasenen Luftsauerstoff geradeso wie das Hämoglobin oder das reduzierte Phytohämatin immer wieder aufnimmt, und des Platins, welches katalytisch auf die Reduktion des aus der Leukobase durch Luft immer wieder regenerierten Methylenblaues durch Ameisensäure wirkt.

In dieser Abhandlung haben wir uns zunächst nur mit der letzteren Stufe beschäftigt. Wir behalten uns aber vor, auch den verwickelteren Totalvorgang mit Lufteinleitung näher zu studieren und auch die Ameisensäure durch andere oxydable Substanzen, sowie das Methylenblau durch andere „Sauerstoffträger“ und auch das Platin durch andere Katalysatoren bei unsern weiteren Versuchen zu ersetzen.

IV. Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung seien nochmals kurz hervorgehoben:

1. Methylenblau—Formaldehyd-Reaktion.

a. Die elektrisch hergestellten kolloiden Sole des Platins und Iridiums katalysieren bei 70° stark, die des Palladiums und Goldes schwach die sogenannte Schardingersche Reaktion, bei welcher Methylenblau von Formaldehyd reduziert wird und bei welcher bekanntlich ein Enzym der Milch die gleiche Wirkung hat. Bei 95° geben auch Palladium und Gold diese Reaktion erheblich, Silbersol, das bei 70° nicht merklich wirkte, aber nur unbedeutend. Alkalizusatz steigert die Wirkung bei allen Metallen sehr stark.

b. Die Schardingersche Reaktion wurde bei Platin etwas ausführlicher untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt stark, wenn das Verhältnis zwischen Formaldehyd und „anorganischem Ferment“ zu gross gewählt wird. Das gleiche war für das Schardingersche Milchferment bereits bekannt.

c. Das „anorganische Ferment“ Platin kann auch bei der Schardingerschen Reaktion ebenso durch gewisse „Gifte“ (Blausäure, Sublimat, Jod, Schwefelwasserstoff, Chlorkalium) in seiner Wirkung gelähmt werden, wie das Milchferment durch freie Blausäure und Sublimat. Es sind anscheinend nicht immer dieselben Gifte, welche

auf Platin und auf Milchferment lähmend wirken. Dies ist für die behauptete Analogie auch garnicht nötig.

d. Natriumformiat allein vermag zwar den Formaldehyd nicht zu ersetzen und reduziert Methylenblau nicht, wirkt aber ausserordentlich beschleunigend auf dessen Reduktion durch Formaldehyd bei der Platinkatalyse.

e. Während es auch uns bisher wie andern Forschern nicht möglich war, festzustellen, bis zu welcher Stufe der Formaldehyd bei der Schardingerschen Reaktion in Milch oxydiert wird, konnten wir zeigen, dass beim Ersatz der Milch durch Platin und bei Zugabe von Natriumformiat zum Formaldehyd durch Reduktion des Methylenblaues hauptsächlich Kohlensäure gebildet wird, die sehr wahrscheinlich aus der Oxydation des Aldehydes durch das Methylenblau stammt.

2. Methylenblau—Ameisensäure-Reaktion.

Es zeigte sich, dass mit Platinkatalyse auch freie Ameisensäure an Stelle des Formaldehydes zur Reduktion des Methylenblaues benutzt werden kann, nicht aber unter gleichen Umständen mit Milchenzym, und dass diese Platinkatalyse schon bei 25° sehr rasch und gut messbar auftritt. Sie wurde daher hier als Analogon zur Schardingerschen Reaktion genauer und meistens quantitativ studiert mit Hilfe einer ad hoc ausgearbeiteten Methode.

Da sich auch hier ein stark lähmender Einfluss von Chlorion zeigte, wurde an Stelle des salzsauren Salzes das schwefelsaure Salz des Methylenblaues benutzt.

a. Auch hier steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nur dann mit der Konzentration der Substrate Ameisensäure und Methylenblau, wenn die relative Konzentration des Platinkatalysators nicht zu klein ist. Ist das Konzentrationsverhältnis zwischen Katalysator und Substrat zu klein, so wirken die Substrate Ameisensäure oder Methylenblau (oder ev. deren unbekannte spurenhafte Verunreinigungen) ebenso lähmend auf ihre Platinkatalyse, wie die Substrate Formaldehyd und Methylenblau auf ihre Katalyse durch das Schardingersche Ferment der Milch. Daher ist die katalytische Wirkung des Platins unterhalb eines Schwellenwertes seiner Konzentration sehr klein, steigt aber dann rapid bei Überschreitung desselben, wie die Figur auf S. 49 illustriert.

Die vorherige Inkubationsdauer des Platins mit dem Methylenblau hat einen Einfluss auf die dadurch bewirkte Lähmung der Katalyse, nicht aber die Inkubationsdauer mit Ameisensäure.

b. Zugabe von Alkaliformiat beschleunigt, Zugabe von $H^{\cdot}$-Ion verlangsamt die Reaktion.

c. Pro 10° Temperaturerhöhung verdoppelt sich in dem Gebiete 15° bis 35° bei nur kurzer Vorwärmung die platinkatalytische Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Methylenblau und Ameisensäure. Dagegen setzt vorheriges Kochen des Platinsoles dessen Wirksamkeit erheblich herab, was wiederum an die Enzymlösungen erinnert.

d. Spuren von Chlorsilber, Chlorion ($^1/_{1100}$-norm.), Jod ($^1/_{1100000}$-norm.), Cyankalium ($^1/_{1000000}$-norm.), Sublimat ($^1/_{250000}$-norm.), Schwefelwasserstoff ($^1/_{110000}$-norm.) zeigen auch für diese Platinkatalyse der Ameisensäure—Methylenblau-Reaktion erheblich „giftige“ Wirkung.

e. Auch Palladium, Iridium und Gold zeigen als Sole dieselbe katalytische Wirkung und deren Lähmung durch solche „Gifte“.

3. Zum Schluss wurden einige theoretische Ausblicke gegeben, welche die oben studierten Vorgänge in Parallele zur Atmung der Tiere und Pflanzen zu setzen versuchen.

Heidelberg, Mai 1909.
Chemisches Universitätslaboratorium.

Die Hydrolyse der Ammoniumsalze flüchtiger Säuren.

Von

Kurt Buch.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die quantitativen Verhältnisse bei der Hydrolyse der Ammoniumsalze sind bisher wenig untersucht worden. Die wichtigste, und man kann fast sagen, die einzige auf diesem Gebiete erschienene eingehendere Arbeit ist die von Naumann und Rücker[1]), die die Untersuchung einer ganzen Reihe von Ammoniumsalzlösungen bei deren Siedetemperaturen umfasst. Die von den Verfassern angewandte Methode bestand in Destillation der Lösungen und Titration des Ammoniakgehaltes des Destillates, welcher als proportional der Konzentration des freien Ammoniaks in der Salzlösung angenommen wurde, wenn gleiche Mengen Flüssigkeit überdestilliert wurden. Der durch Entnahme des einen Hydrolysenproduktes bedingten Gleichgewichtsverschiebung wurde Rechnung getragen durch ein graphisches Interpolationsverfahren, das jedoch nur annähernd richtige Werte liefern konnte, weil die Interpolationskurven gerade im Interpolationsgebiet stark gekrümmt waren. Aus den erhaltenen Werten für die Hydrolysengrade berechneten die Verfasser die Hydrolysenkonstanten nach der Formel:

$$\frac{x^2}{n - x} = K.$$

Es wurde konstatiert, dass nur die Salze der stärksten Säuren, das Chlorid und Bromid, einigermassen gute Konstanten lieferten. Für Salze schwächerer Säuren war das Massenwirkungsgesetz nicht anwendbar.

Dieselbe Ansicht über die Salze, deren Base wie Säure schwach sind, ist auch schon vorher von Ley[2]) ausgesprochen worden. Unter Annahme, dass die Hydrolysenprodukte undissociiert, das unhydrolysierte Salz aber zum Betrage γ dissociiert ist, bringt letzterer Verfasser die Herleitung der bekannten Formel für die Hydrolysenkonstante, die mit

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **74**, 249 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 193 (1899).

den Bezeichnungen von Lundén in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) folgende Gestalt hat:

$$\frac{z^2}{(a-z)(b-z)}\gamma^2 = \frac{K_a \, . \, K_b}{K_w}, \tag{1}$$

wo z die Salzkonzentration, $(a-z)$ und $(b-z)$ die Konzentrationen der freien Base bzw. Säure bedeutet.

Ausser dieser ist aber nach Ley noch folgende Beziehung gültig:

$$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} z = K, \tag{2}$$

d. h. die Dissociationsisotherme für das unhydrolysierte Salz. Erstere Formel, die zeigt, dass der Hydrolysengrad von der Konzentration unabhängig ist, ist von Walker[1]) unter Annahme vollständiger Dissociation an Anilinacetat bestätigt worden, während die Richtigkeit der zweiten Formel sich bei seiner Voraussetzung nicht prüfen lässt.

Ley führt dann eigene Untersuchungen an Ammoniumacetatlösungen mittels Leitfähigkeitsbestimmungen an, die ihm die Nichtanwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Salz bestätigen. Zu prinzipiell entgegengesetzten Resultaten ist Lundén[2]) gekommen in einer längern eingehenden Untersuchung über die Hydrolyse von Salzen mit extrem schwachen Komponenten bei verschiedenen Temperaturen. Er wendete auch die Leitfähigkeitsbestimmungen an und berechnete die erhaltenen Werte unter Berücksichtigung der unvollständigen Dissociation des nichthydrolysierten Salzes nach der bekannten Formel $\varkappa = z\Lambda_\infty \gamma . 10^{-3}$ und der obigen Formel (1). Λ_∞ bestimmt er durch Leitfähigkeitsmessungen von Salzen, deren eine, schwache Komponente mit einer starken verbunden ist, und Abzug des zur letztern gehörigen Wertes für Λ_∞. Die von ihm untersuchten Salze sind das Ammoniumborat, Pyridinacetat und das Salz des Trimethylpyridins mit p-Nitrophenol. Die Werte $\frac{K_a \, . \, K_b}{K_w}$ zeigten ausgezeichnete Übereinstimmungen sowohl für äquimolekulare Lösungen als für solche, wo das eine Hydrolysenprodukt im Überschuss vorhanden war. Zur Kontrolle seiner Resultate berechnete er aus den erhaltenen Daten die Dissociationskonstante des Wassers und fand eine gute Übereinstimmung mit den von andern Forschern erhaltenen Werten.

Die ausgeführten Untersuchungen haben also bezüglich der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die Ionisation hydrolysierter

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 18 (1890).
[2]) Medd. fr. K. Vetensk. akad. Nobelinstitut Bd. I, Nr. 7, 8.

Salze, deren beide Komponenten schwach sind, zu recht widersprechenden Resultaten geführt, wobei jedoch bemerkt sei, dass die neuesten und, wie es scheint, am sorgfältigsten ausgeführten Untersuchungen von Lundén entschieden sehr dafür sprechen, ja sogar in bezug auf sehr verdünnte Lösungen das Massenwirkungsgesetz auf das schönste zu bestätigen scheinen.

Da das vorhandene Tatsachenmaterial immerhin recht knapp ist, insbesondere, was quantitative Untersuchungen anlangt, so erschien es wünschenswert, die diesbezüglichen Erscheinungen noch weitern Prüfungen zu unterwerfen. Ein besonderes Interesse auf diesem Gebiete beanspruchen die Ammoniumsalze von Säuren, die nicht nur schwach, sondern dazu, wie das Ammoniak, auch flüchtig sind. Die Hydrolysenprodukte sind hier identisch mit den Produkten der direkten Dissociation, und es ist von Interesse zu studieren, ob und inwiefern die Flüchtigkeit oder, mit andern Worten, Löslichkeit der Hydrolysenprodukte die Konzentration dieser und der des Salzes, d. h. die Hydrolysengrade beeinflussen. Als Beispiel solcher Salze seien erwähnt: die Ammoniumsulfide, Karbonate, Karbamat, Cyanid als Repräsentanten für Salze mit stärker flüchtigen Säuren; das Phenolat, Borat usw. für Salze mit weniger flüchtigen Säuren. Von diesen lässt das Phenolat als binäres Salz die einfachsten Verhältnisse erwarten und wurde auch deshalb zuerst zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Ein Teil der für dieses Salz erhaltenen Resultate ist schon früher mitgeteilt worden[1]. Die Untersuchungen wurden in vorliegender Arbeit fortgesetzt. Sodann wurde das Ammoniumkarbonat untersucht, das ein viel komplizierteres System darstellt. Denn ausser dem Hydrolysengleichgewicht bestehen hier noch die Gleichgewichte Karbonat-Bikarbonat und Karbonat-Karbamat.

Eine wässerige Ammoniumkarbonat- oder auch Karbamatlösung enthält immer beide Salze, die auch beim Eindampfen gemeinsam auskristallisieren. Die Methode, die zur Untersuchung dieser Salze fast als prädestiniert erschien, ist die Bestimmung der freien Base, bzw. Säure durch Messungen ihrer Partialdrucke, wie sie schon mehrfach auf Veranlassung Abeggs von Gaus[2], Goldschmidt[3], Riesenfeld[4] für NH_3- und Mc Lauchlan[5] für H_2S-Lösungen zur Bestimmung der

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 692 (1908).
[2] Inauguraldissertation Breslau 1900.
[3] Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 97 (1901).
[4] Inauguraldissertation Breslau 1902.
[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 600 (1903).

Einwirkung von Salzzusätzen auf die Partialdrucke genannter Gase angewandt worden ist. Die Methode ist eine dynamische. Das gelöste Gas wird von einem durch die Lösung geschickten indifferenten Gasstrom mitgeführt und durch ein Leitfähigkeitsgefäss getrieben, das mit einer das Gas absorbierenden Flüssigkeit von bekannter Konzentration gefüllt ist. Die durch die Absorption bedingte Leitfähigkeitsänderung gibt die Menge des mitgeführten Gases an. Zu den Ammoniakbestimmungen benutzten die erwähnten Forscher als indifferentes Gas Knallgas und als Absorptionsmittel verdünnte Salzsäure, deren Leitfähigkeit durch Ersatz der schnell wandernden H-Ionen mit den langsamern NH_4-Ionen der fortschreitenden Neutralisation proportional abnimmt.

Beim Ammoniumphenolat sind die Konzentrationen aller Komponenten berechenbar, sobald bei bekannter Gesamtkonzentration von Ammoniak und Phenol eine der Komponenten bestimmt wird. Die Bestimmung des freien Ammoniaks ist folglich genügend, weshalb genannte Methode für dieses Salz fast in unveränderter Form zur Anwendung kam, jedoch mit der Vervollkommnung, dass alle Gummischlauchverbindungen abgeschafft wurden, der ganze Apparat aus Glas zusammengeblasen und die Absorptionsgefässe mit Schliffen versehen wurden. Da das Gasgemisch drei miteinander reagierende Gase enthielt, war nämlich unbedingtes Erfordernis, dass die Gasleitung zur Verhinderung von Kondensation vollkommen trocken war, was mit Gummischläuchen schwer zu erreichen ist, wenn der ganze Apparat in das Wasser des Thermostaten taucht. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes lieferte eine längere Zeit vollkommen unbrauchbare Werte. Für die Karbamat-Karbonat-Untersuchung musste die Methode für Bestimmung zweier Gase erweitert werden. Anfangs wurden allerdings Versuche gemacht, mit der Ammoniakbestimmung allein auszukommen, indem der Kohlensäuredruck bei Durchleiten konstanter Gemische von Luft und Kohlensäure als konstant und bekannt angenommen wurde. Diese Voraussetzung erwies sich jedoch als unzutreffend, da zufolge der hohen Konzentration des freien Ammoniaks Salzbildung stattfand. Ferner musste die indifferente Luftmenge bei diesen Versuchen durch Auffangen in einer Mariotteschen Flasche bestimmt werden, was in bezug auf die Genauigkeit der Resultate viel zu wünschen übrig liess. Bei den Versuchen von Gaus wurde als indifferentes Gas Knallgas benutzt, das voltametrisch bestimmt wurde. Es musste folglich unter Anwendung von Knallgas als mitführendem Gas die Kohlensäure mitbestimmt werden. Dieses geschah durch Anfügung eines mit verdünnter $Ba(OH)_2$-Lösung gefüllten Leitfähigkeitsgefässes hinter das NH_3 absorbierende HCl-Gefäss.

Da die Ausfällung von Baryumkarbonat einfach eine Verdünnung der Lösung darstellt, fällt die Leitfähigkeit rapid, und es galt jetzt bloss festzustellen, ob die Leitfähigkeitsabnahme der in dieser Weise vorgenommenen Konzentrationsverminderung proportional war, was sich aus den bekannten Werten für die molekulare Leitfähigkeit verdünnter $Ba(OH)_2$-Lösungen[1]) voraussehen liess. Um dies jedoch mit Sicherheit festzustellen und gleichzeitig eine Interpolationstabelle zur Bestimmung der Konzentration aus der Leitfähigkeit zu erhalten, wurden die Leitfähigkeiten von $Ba(OH)_2$-Lösungen verschiedener Konzentration bestimmt unter sorgfältigem Ausschluss der Luftkohlensäure mittels Natronkalkröhren, und darauf die Konzentration durch Titration bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 A gegeben.

Tabelle 1.

A.

C in Mol/l	$\varkappa$	$\varkappa$ (*Kohlrausch*)
0·04112	1661 . 10⁻⁵	1680 . 10⁻⁵
0·01967	844 „	828 „
0·00739	339 „	331 „
0·004906	226 „	224 „

B.

0·004451	206 . 10⁻⁵		
0·003996	187 „		
0·003542	169 „		
0·003087	150 „		
0·002633	130 „		
0·002178	111 „		
0·001723	91 „		
0·001269	71 „		
0	4·66	m. 4·72	2·6 (*Kohlrausch*)
0	4·79		2·8 (*Gardner* u. *Gerassimoff*)

Zur Kontrolle sind auch einige aus den Tabellen von Kohlrausch-Holborn interpolierte Werte für die entsprechenden Konzentrationen beigefügt. Um den Gang der Leitfähigkeit auch für die der Titration unzugänglichen Verdünnungen und speziell in der Gegend des Neutralisationspunktes zu untersuchen, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt. In ein kleines Rohr, das konzentrierte Schwefelsäure enthielt und sorgfältig mit einem von Wachskolofonium durchtränkten Stopfen verschlossen war, wurden aus einer Bürette je 2 ccm $NaHCO_3$-Lösung (0·005-norm.) hinzugetröpfelt, die jedesmal entwickelte Kohlensäure unter

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitverm. d. Elektrolyte, 1898, S. 167.

Erwärmung mittels eines Knallgasstromes in das Leitfähigkeitsgefäss getrieben, das 0·00981-norm. $Ba(OH)_2$ enthielt, und die Leitfähigkeit nach Umschütteln der Lösung und Abklopfen des Niederschlages von den Elektroden gemessen. Letztere Massregel erwies sich zufolge der beobachteten Kapazitätsveränderung als durchaus nötig, anderseits aber auch als vollkommen hinreichend. Die in der Tabelle 1B wiedergegebenen Zahlen sind jedoch nicht ganz genau, weil kleine CO_2-Verluste nach diesem Verfahren schwer zu vermeiden sind, und zeigen nur, dass in diesem Gebiet fast vollkommene Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Konzentration bis kurz vor eintretender Neutralisation vorhanden ist.

Bei Einleitung von Kohlensäure bis zur Neutralisation und darüber beobachtet man ein Minimum der Leitfähigkeit, die kurz darauf zufolge der Bikarbonatbildung wieder rasch ansteigt. Das Minimum der Leitfähigkeit betrug $\varkappa = 4{\cdot}76$ bei 25°. Die Leitfähigkeit reiner $BaCO_3$-Lösung beträgt nach Messungen von Kohlrausch[1]) $2{\cdot}6 . 10^{-5}$ und nach Gardner und Gerassimoff[2]) $2{\cdot}8 . 10^{-5}$ bei 18°.

Der Unterschied zwischen diesen Werten und den hier gefundenen dürfte wohl im Temperaturunterschiede und in der Reinheit des Wassers zu suchen sein. Da es sich bei vorliegenden Versuchen nur um relative Werte handelte, kam es auf ein besonders präpariertes Leitfähigkeitswasser nicht an.

Die Bestimmung der absorbierten Menge CO_2 geschah analog wie für NH_3[3]) nach folgender Formel:

$$C \frac{\varkappa_1 - \varkappa_x}{\varkappa_1 - \varkappa_0},$$

wo C die Konzentration der $Ba(OH)_2$-Lösung bedeutet, $\varkappa_1$ die hierzu gehörige Leitfähigkeit, $\varkappa_0$ die Leitfähigkeit bei vollständiger Neutralisation und $\varkappa_x$ die Leitfähigkeit nach Beendigung des Versuches. C wurde für jedes Mal aus der Leitfähigkeit in bekannter Weise bestimmt nach der Tabelle 1A, unter Annahme der Proportionalität zwischen diesen Werten und dem Minimalleitfähigkeitswerte für die Konzentration 0.

Die Bestimmung des mitführenden Knallgases geschah, wie schon erwähnt, voltametrisch (durch Berechnung aus der Gewichtszunahme einer Kupfervoltameterplatte). Der Gesamtdruck wurde an einem in die Leitung zwischen Versuchsflüssigkeit und NH_3-Absorber eingeschal-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 235 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 359 (1904).
[3]) Siehe z. B. Gaus, loc. cit.

teten Quecksilbermanometer abgelesen. Die Berechnung des Partialdruckes von NH_3 bezw. CO_2 mit Hilfe dieser Daten ergibt sich aus folgender Überlegung:

Der Gesamtdruck von $NH_3 + CO_2 +$ Knallgas ist gleich Barometerdruck + Manometerdruck — Wasserdampftension der Untersuchungslösung: $B + P - T$. Bezeichnen (CO_2), (NH_3), (Kn) die Anzahl Millimol der betreffenden drei Gase, die während des Versuches durchgetrieben sind, so ist:

$$\frac{P_{NH_3}}{B + P - T} = \frac{[NH_3]}{[NH_3] + [CO_2] + [K_n]}.$$

Analog ist die Formel für P_{CO_2}.

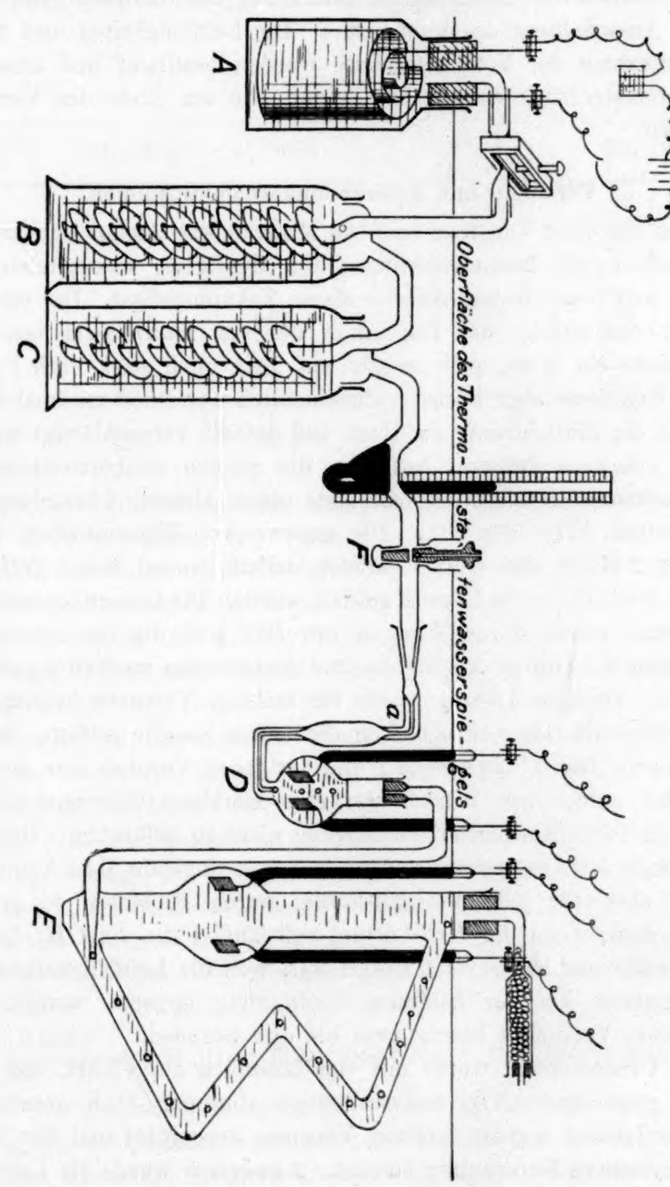
Die Berechnungsweise setzt voraus, dass die Wasserdampftension der Lösung bekannt ist, was nicht vollkommen zutrifft, da wir die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Mole bei der in Anwendung gezogenen Versuchstemperatur von 25° nicht kennen. Die Karbonatversuche wurden bei 25·0 — 24·9° ausgeführt, was einer Tension von rund 24 mm Hg für reines Wasser ausmacht. Da es bei einem Gesamtdruck von über einer Atmosphäre auf einen Millimeter nicht ankommt, wurde die Depression entsprechend der Menge von aufgelöstem $NH_4CO_2NH_2$ 2 Mol/l auf 1 mm geschätzt, also für die Berechnungen $T = 23$ benutzt.

Ausführung der Versuche.

Die endgültige für die Karbamatversuche benutzte Anordnung geht aus der Figur hervor. A ist der Knallgasentwickler, B und C sind die Karbamatlösungen enthaltenden Versuchsflaschen, D ist der ungefähr 10 ccm fassende NH_3-Absorber, dessen Rohr bei a, um die durchgehenden Gasblasen klein zu erhalten, stark kapillar verengt ist. Der CO_2-Absorber E ist wegen der langsamern Neutralisation grösser als D, ungefähr 50 ccm fassend, und aus demselben Grunde mit mehreren Windungen versehen. Der Zweiweghahn F ermöglicht die Ableitung der Gase vor den Absorbern direkt in die freie Luft. Vor Ingangsetzung eines Versuches wurde der ganze Apparat durch Erwärmen und Durchsaugen von trockener Luft aufs sorgfältigste getrocknet. Hierauf wurden die Versuchsflaschen und Absorber gefüllt, der ganze Apparat auf ein Brett montiert, in den Thermostaten gesenkt und dort einige Stunden sich selbst überlassen. Fenton[1]) hat nämlich gezeigt, dass das Karbonat-Karbamat-Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebbar ist und sich ziemlich langsam einstellt. Bei Ingangsetzung des Versuches wurde

[1]) Proc. Roy. Soc. **39**, 386 (1885).

der Knallgasstrom geschlossen und der Hahn F so gedreht, dass die Gase direkt in die freie Luft traten. Die Leitfähigkeiten der Ab-



sorptionsflüssigkeiten wurden bestimmt und, nachdem das Manometer angezeigt, dass die Stromgeschwindigkeit konstant geworden, der Hahn

umgedreht und das Kupfervoltameter eingeschaltet im selben Augenblick, wie die erste Gasblase in das *HCl*-Gefäss eintrat. Der Versuch wurde beendet durch abermalige Umdrehung des Hahnes *F* und gleichzeitige Ausschaltung des Voltameters. Die Leitfähigkeiten und die Gewichtszunahme der Voltameterplatte wurden bestimmt und ausserdem der Barometerdruck sowohl bei Beginn wie am Ende des Versuches abgelesen.

Versuche mit Ammoniumkarbamatlösungen.

Das für diese Versuche benutzte Material war Ammoniumkarbamat, dargestellt durch Zusammenbringen von flüssigem, wasserfreiem Ammoniak und fester Kohlensäure in einem Vakuumgefässe. Das erhaltene Produkt war zufolge der Unreinheit des von Kahlbaum bezogenen Ammoniaks ein wenig gelb gefärbt und roch auch stark nach Pyridin, welche Umstände aber höchst wahrscheinlich nur einen minimalen Einfluss auf die Partialdrucke ausübten und deshalb vernachlässigt wurden. Das so erhaltene Präparat hatte nie die genaue stöchiometrische Zusammensetzung, sondern enthielt stets einen kleinen Überschuss von adsorbiertem NH_3 oder CO_2. Die angewendete Konzentration betrug ungefähr 2 Mol/l und wurde variiert, indem einmal freies NH_3, ein anderes Mal CO_2 in die Lösung geleitet wurde. Die Gesamtkonzentration des erstern wurde durch Titration mit *HCl* und die des letztern gewichtsanalytisch durch Austreiben und Absorbieren im Natronkalkrohre bestimmt. Dieselbe Lösung wurde für mehrere Versuche benutzt. Da das mitführende Gas sich schon in der ersten Flasche sättigte, das Gesamtvolumen fast 1 Liter betrug und für jeden Versuch nur ungefähr 0·001 Mol entnommen wurde, war eine merkbare Gleichgewichtsverschiebung durch Konzentrationsänderung nicht zu befürchten. Die Konzentrationen der Absorptionslösungen betrugen ungefähr 0·01 Äqu./Liter, mussten aber für jede Versuchslösung durch Probieren so gewählt werden, dass, wenn die *HCl*-Lösung vollständig, die $Ba(OH)_2$-Lösung nur ungefähr zur Hälfte neutralisiert war, weil die Leitfähigkeitsbestimmung letzterer bei der höchsten Verdünnung ungenau wurde. Die Dauer eines Versuches betrug zwei bis drei Stunden.

Die Untersuchung wurde mit vier Lösungen ausgeführt, und zwar zwei mit gemeinsamer NH_3- und zwei mit gemeinsamer CO_2-Konzentration. Mit jeder Lösung wurden mehrere Versuche ausgeführt und der Mittelwert zur weitern Berechnung benutzt. Ausserdem wurde die Leitfähigkeit jeder Lösung bestimmt, um, da die Dissociationsverhältnisse nicht ermittelt werden konnten, doch qualitativ über die Dissociationsverände-

rungen bei Vergrösserung der Konzentration eines Hydrolysenproduktes urteilen zu können. Die gefundenen Dampfdrucke nebst Gesamtkonzentrationen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Lösung Nr.	NH_3.Mol/l	CO_2.Mol/l	NH_3-Druck in mm Hg bei 25°		CO_2-Druck	
1	3·73	1·91	8·82 8·81 8·92 8·85	Mittel 8·85	11·19 11·03 11·28 11·26	Mittel 11·16
2	4·61	1·91	23·52 23·30 23·00	23·3	2·84 2·80 2·99	2·88
3	3·97	2·00	11·30 11·35 11·35	11·33	8·47 8·54 8·56	8·52
4	3·97	2·065	9.42		12·41	

Aus den erhaltenen Daten ergeben sich die Konzentrationen der freien Säure und Base, aus welchen sich weiter die Konzentrationen sowohl von Karbonat wie Karbamat berechnen lassen. Die Berechnungsweise sei an den Zahlen der Lösung I erläutert. In bezug auf Verteilung zwischen Gasraum und Lösung folgen sowohl NH_3 wie CO_2 ziemlich genau dem Henryschen Gesetz. Der Partialdruck einer 1-norm. NH_3-Lösung beträgt nach Gaus bei 25° 13·45 mm Hg, welcher Wert sowohl von Riesenfeld als auch von mir bestätigt worden ist. Der Partialdruck der Untersuchungslösung Nr. 1 betrug 8.85 mm und somit die Konzentration an freiem $NH_3 = 8·85/13·45 = 0·658$ Mol/l. Die Löslichkeit, d. h. Sättigungskonzentration mit dem Partialdrucke 760 mm von CO_2 beträgt bei 25° 0·8843 l = 0·0362 Mol/l. (Siehe z. B. Treadwell, Quantitative Analyse). Infolge dieser niedrigen CO_2-Löslichkeit ist letzteres folglich praktisch vollständig an Salz gebunden. Der Total-CO_2-Gehalt 1·91 gibt also auch die an Salz gebundene Menge desselben an. Die Konzentration von freiem CO_2 ist folglich gleich $\frac{11·16 . 0·0362}{760} = 5·31 . 10^{-4}$ Mol/l. Der Gesamt-NH_3-Gehalt beträgt 3·73, die als Salz gebundene Menge 3·73 — 0·658 = 3·07. Es folgt nun die Bestimmung der relativen Konzentrationen von Karbamat, Bikarbonat und normalem Karbonat. Letztere können wir aus den vorhandenen Daten annähernd mit Hilfe der bekannten Dissociationskonstanten der Kohlensäure, des Ammoniaks und des Wassers berechnen:

$$\frac{(H^{\cdot})(HCO_3')}{(H_2CO_3)} = K_1 = 3{\cdot}04 \,.\, 10^{-7}$$ [Walker und Cormack[1])],

$$\frac{(H^{\cdot})(CO_3'')}{(HCO_3)} = K_2 = 1{\cdot}29 \,.\, 10^{-11}$$ [Bodländer[2])],

$$(H^{\cdot})(OH') = K_w = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-14}$$ [Kohlrausch u. Heydweiller[3])],

$$\frac{(NH_4^{\cdot})(OH')}{(NH_3)} = K_{NH_3} = 1{\cdot}87 \,.\, 10^{-5}$$ [Lundén[4])],

$$\frac{(CO_3'')}{(HCO_3')} = \frac{k_2}{(H^{\cdot})} = \frac{k_2 \,.\, (OH')}{K_w},$$

$$(OH') = \frac{(NH_3) \,.\, K_{NH_3}}{(NH_4^{\cdot})},$$

$$\frac{(CO_3'')}{(HCO_3')} = \frac{k_2 \,.\, K_{NH_3} \,.\, (NH_3)}{K_w \,.\, (NH_4^{\cdot})}.$$

Von den Faktoren auf der rechten Seite der Gleichung sind alle bekannt ausser $(NH_4^{\cdot})$. Dieser ergibt sich durch Abziehen des Amidammoniaks vom Gesamtammoniak im Salze. Wäre nun alles CO_2 als Karbamat vorhanden, so erhielte man in Lösung I für $(NH_4^{\cdot})$ den kleinsten möglichen Wert $3{\cdot}07 - 1{\cdot}91 = 1{\cdot}16$ und für $\frac{(CO_3'')}{(HCO_3')}$ den Maximalwert:

$$\frac{(CO_3'')}{(HCO_3')} = \frac{1{\cdot}29 \,.\, 10^{-11} \,.\, 1{\cdot}87 \,.\, 10^{-5} \,.\, 0{\cdot}66 \text{ [5])}}{1{\cdot}1 \,.\, 10^{-14} \,.\, 1{\cdot}16} = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-2}.$$

Da aber im Karbamat (gebd. CO_2) = $^1/_2$ (gebd. NH_3) sein müsste, während in Wirklichkeit (gebd. CO_2) = $1{\cdot}91 > {}^1/_2$ (gebd. NH_3) = $^1/_2 \,.\, 3{\cdot}07$, so muss noch anderes NH_4-Salz, d. h. $(NH_4^{\cdot}) > 1{\cdot}16$ zugegen sein, oder die tatsächliche Konzentration von CO_3'' ist im Verhältnis zu HCO_3' noch bedeutend geringer und deshalb praktisch zu vernachlässigen. Das Salz besteht folglich fast nur aus Karbamat und Bikarbonat. Die relativen Mengen derselben ergeben sich, unter Beachtung, dass ersteres $(NH_3)_2CO_2$ und letzteres $= NH_3 \,.\, CO_2 \,.\, H_2O$ ist, aus dem Konzentrationsverhältnis von dem an Salz gebundenen NH_3 und CO_2.

Die Tabelle 3 enthält folgende nach obiger Art berechneten Konzentrationen in Molen pro Liter: freies NH_3 und CO_2, an Salz gebundenes NH_3 und CO_2, Karbamat- und Bikarbonatkonzentration und zum Schluss auch noch die Leitfähigkeiten der Lösungen.

---

1) Journ. Chem. Soc. **77**, 8 (1900).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 23 (1900).
3) Wied. Ann. **53**, 234 (1894).
4) Medd. fr. K. Vetensk. Akad. Nobelinstitut, Bd. I, Nr. 8, S. 18.
5) Siehe Tabelle 3.

Tabelle 3.

Lösung	Totalgehalte CO_2	Totalgehalte NH_3	Freies CO_2	Freies NH_3	als Salz gebunden CO_2	als Salz gebunden NH_3	Karbamat	Bikarbonat	$\varkappa$
1	1·91	3·73	$5{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$	0·658	1·91	3·07	1·16	0·75	0·0906
2	1·91	4·61	1·37 „	1·73	1·91	2·88	0·97	0·94	0·0886
3	2·0	3·97	4·05 „	0·842	2·0	3·13	1·13	0·87	0·0897
4	2·06	3·97	5·90 „	0·700	2·06	3·27	1·21	0·85	0·0961

Die qualitative Betrachtung der erhaltenen Zahlen lässt zunächst erkennen, dass, wie schon erwähnt, die Konzentration des einen Hydrolysenproduktes des CO_2 zufolge seiner geringen Löslichkeit immer sehr klein sein muss. Wird folglich Kohlensäure in die Lösung geleitet, bewirkt sie Salzbildung mit dem freien bedeutend löslichern NH_3, d. h. die Hydrolyse wird zurückgedrängt, wie durch Vergleich der Lösungen 3 und 4 zu ersehen ist. Die erhöhte Leitfähigkeit der letztern steht hiermit im Einklange. Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Vergrösserung der NH_3-Konzentration. Es kann hier infolge der geringen Konzentration an freiem CO_2 keine nennenswerte Salzbildung stattfinden, sondern das Ammoniak verschiebt, unter Annahme, dass die Konzentration von normalem Karbonat sehr gering ist (siehe oben), das Gleichgewicht Bikarbonat-Karbamat zugunsten des letztern. Dieser Forderung des Massenwirkungsgesetzes entsprechen aber nicht die Zahlen der Lösungen 1 und 2. Der Partialdruck des Ammoniaks ist nämlich stärker gestiegen, als der zugeleiteten Menge entspräche, wodurch das erwähnte Gleichgewicht im entgegengesetzten Sinne als dem Massenwirkungsgesetze gemäss verschoben worden wäre. Dieses erscheint nun doch sehr unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist, dass das Henrysche Gesetz für diese Konzentrationen nicht zutreffend ist, weshalb die Konzentrationsberechnung aus den Dampfdrucken unrichtig wird[1]). Die hier auftretende Leitfähigkeitsabnahme wäre durch Dissociationsrückgang und durch Ersetzung der HCO_3-Ionen mit den langsamern NH_2CO_2-Ionen verursacht.

Die oben erörterten Verhältnisse werden festgelegt durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das System. Vor Ausführung der Berechnung der Hydrolysenkonstanten und der Gleichgewichtskonstante Karbamat/Karbonat mögen diese Verhältnisse noch durch die von Fenton[2]) schon im Jahre 1885 ausgeführte Arbeit illustriert werden. Letzterer untersuchte durch sorgfältig und genau ausgeführte

[1]) Vgl. z. B. mit Gaus' Messungen loc. cit.

[2]) loc. cit.

Messungen obiges Gleichgewicht sowohl auf Massenwirkung als auf Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Seine Methode gründete sich auf die Eigenschaft des Natriumhypochlorits, Ammoniumsalze unter Bildung von freiem Stickstoff zu zersetzen, während das Amid-Ammoniak unter Bildung von Natriumkarbamat gebunden bleibt.

$$2\,C\!:\!O\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown ONH_4\end{matrix} + 3\,NaClO + 2\,NaOH = 2\,C\!:\!O\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown ONa\end{matrix} + 3\,NaCl + 5\,H_2O + N_2.$$

Der freie Stickstoff wird in einer Gasbürette aufgefangen und gemessen. Die Bestimmung der relativen Mengen Karbonat und Karbamat geschieht nun für aus Ammoniumkarbamat bereitete Lösungen nach folgender Methode: Wäre alles Salz als Karbamat vorhanden, so würde die Hälfte des Stickstoffs durch $NaClO$ frei. Nun wird aber mehr Stickstoff frei und dieser Überschuss ist das direkte Mass für die Hydratation: d. h.

$$NH_2COONH_4 + H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Zur Berechnung des Hydratationsgrades benutzt er demgemäss die Formel $\frac{2V_1 - V}{V}$, wo V das Gesamtvolumen des im Salze vorhandenen Stickstoffes bedeutet, und V_1 das durch Hypochlorit freigemachte. Hier seien zwei seiner ungefähr bei 20—22° ausgeführten Versuchsreihen in den Originalkonzentrationsangaben wiedergegeben. Für die erste Serie wurden 3 Lösungen, A, B, C, deren Konzentrationen sich wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_{10}$ verhielten, genommen. Von A wurden 5, von B 10, von C 50 ccm untersucht. Alle Lösungen enthielten die gleichen Mengen Karbamat 0·4164 g, entsprechend einem Gesamt-Stickstoffvolumen von 119·46 ccm. Die gefundenen Mengen freien Stickstoffs sowie die daraus berechneten Hydratationsgrade sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	Volumen	N gef.	Hydratationsgrad
A	5 ccm	95·73	0·596
B	10 „	99·99	0·673
C	50 „	110·60	0·855

Die Daten der zweiten Serie sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

	NH_4 Karb. in g	Gramm H_2O	Mol Verhältnis Karbamat/Wasser	Totalmenge Stickstoff	Hydratationsgrad
D	0·3272	15·09	1 : 200	93·80	0·749
E	0·1836	12·71	1 : 300	52·66	0·796
F	0·1307	12·06	1 : 400	37·49	0·845
G	0·1042	12·02	1 : 500	29·89	0·966

Die Berechnung der Hydratation ist ausgeführt worden unter der Annahme, dass sich ausschliesslich normales Karbonat bildet. Desgleichen ist die Hydrolyse nicht erwähnt. Trotzdem ist die Berechnung richtig, denn durch Abzug des freigewordenen Stickstoffs vom Gesamtstickstoff erhält er den Amidstickstoff, d. h. die Karbamatkonzentration. Die Gesamtsalzkonzentration ist praktisch unverändert, folglich die Hydratation bestimmt. Der einzige Unterschied ist der, dass das zweite NH_4-Ion, statt sich zur Bildung von normalem Karbonat zu engagieren, tatsächlich infolge der Hydrolyse zu freiem NH_3 geworden ist. Hierdurch wird praktisch die freie NH_3-Konzentration der Bikarbonatkonzentration gleich.

Ich habe aus den Daten der Tabellen 4 und 5 die Konzentrationen von Karbamat, Bikarbonat und freiem Ammoniak in Molen pro Liter berechnet. Die Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

	Totalkonzentration CO_2	NH_3	Karbamat	Karbonat	Gesamt NH_3 im Salze
A	1·066	2·132	0·424	0·642	1·490
B	0·533	1·066	0·174	0·369	0·697
C	0·107	0·214	0·016	0·091	0·123
D	0·278	0·556	0·070	0·208	0·348
E	0·185	0·370	0·038	0·147	0·223
F	0·139	0·278	0·022	0·117	0·161
G	0·111	0·222	0·011	0·100	0·122

Das freie NH_3 ist gleich der Karbonatmenge.

Aus den Tabellen 4 und 5 sieht man, dass die Hydratation mit der Verdünnung anwächst. Da das Lösungswasser also anscheinend direkt an der Massenwirkung teilnimmt, liegt eine Berechnung der aktiven Masse des Wassers nahe zur Hand, jedoch sind die Salzkonzentrationen so gering, dass man jene als konstant annehmen und die Gleichgewichtsverschiebung der zunehmenden Hydrolyse zuschreiben muss.

Was Fentons Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, so hat er an mehreren Versuchen konstatiert, dass die entwickelte Stickstoffmenge bei 20° in Mittel ungefähr nach 3—4 Stunden konstant wird. Durch höhere Temperatur wird die Reaktion beschleunigt, durch niedrigere verlangsamt. Die Einwirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht selbst hat er nicht untersucht, vermutet jedoch, dass dieses be niedrigerer Temperatur zugunsten des Karbamats liegt.

Die quantitativen Verhältnisse bei den hier vorhandenen Gleichgewichten sind gegeben durch die Hydrolysenkonstanten des Massenwirkungsgesetzes der vorhandenen Salze.

Zu deren Berechnung kommen folgende Formeln zur Anwendung:

I $\frac{(NH_4^{\cdot}).OH')}{(NH_3)} = K_{NH_3}$ Dissociationskonstante des NH_3

II $\frac{(H^{\cdot})(HCO_3')}{(CO_2)} = K_{s_I}$ Konstante für die erste Dissociation der Kohlensäure.

III $\frac{(H^{\cdot}).(NH_2CO_2')}{(NH_2CO_2H)} = K_{s_{II}}$ Dissociationskonstante der Karbaminsäure.

Die Karbaminsäure zerfällt jedoch nach:

IV $\frac{(NH_3).(CO_2)}{(NH_2CO_2H)} = K.$

Division von III und IV gibt uns:

V $\frac{(H^{\cdot})(NH_2CO_2')}{(NH_3).(CO_2)} = K_{s_{III}}.$

Durch Multiplikation von I und II erhält man unter Beachtung, dass $(H^{\cdot}).(OH') = K_w$

VI $\frac{(NH_4^{\cdot})(HCO_3')}{(NH_3)(CO_2)} = \frac{K_{NH_3}.K_{s_I}}{K_w} = K_I.$

Durch Multiplikation von I und V:

VII $\frac{(NH_4^{\cdot}).(NH_2CO_2')}{(NH_3)^2(CO_2)} = \frac{K_{NH_3}.K_{s_{III}}}{K_w} = K_{II}.$

Durch Division von VI und VII erhält man:

VIII $\frac{(NH_3).(HCO_3')}{(NH_2CO_2')} = \frac{K_{s_I}}{K_{s_{III}}} = K_{III}.$

K_I und K_{II} sind die Hydrolysenkonstanten von Bikarbonat bzw. Karbamat. K_{III} ist die Gleichgewichtskonstante Karbonat/Karbamat. Die CO_2-Konzentration hebt sich hier heraus, weshalb das Gleichgewicht von CO_2-Zusätzen unabhängig ist. Diese Verhältnisse sind vorhanden in den untersuchten Lösungen 3 und 4. Die Kohlensäurebereicherung ist indessen so gering, dass sich darüber wenig aussagen lässt. Jedenfalls ist das Gleichgewicht fast unverändert. Durch Vergrösserung der NH_3-Konzentration wird es zugunsten des Karbamats verschoben.

Die aus dem vorhandenen Zahlenmaterial berechneten Konstanten sind in der Tabelle 7 wiedergegeben. Statt der NH_3- bzw. CO_2-Konzentrationen sind für die Hydrolysenkonstanten die direkt gemessenen Partialdrucke aufgenommen worden. Der Wert für $(NH_4^{\cdot})$ ist, weil praktisch nur binäres Salz vorhanden, identisch mit der Gesamt-Salzkonzentration.

Tabelle 7.

Lösung	$\frac{p_{NH_3} . p_{CO_2}}{(NH_4^{\cdot}) . (HCO_3')}$	$\frac{p_{NH_3}^2 . p_{CO_2}}{(NH_4^{\cdot}) (NH_2CO_2')}$	$\frac{(NH_3) . (HCO_3')}{(NH_2CO_2')}$
1	69	$0·39 . 10^3$	0·42
2	37	0·84 „	1·68
3	56	0·48 „	0·65
4	67	0·44 „	0·49

Fentons Zahlenmaterial lässt sich, weil der Partialdruck der Kohlensäure nicht bekannt ist, nur zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante Bikarbonat/Karbamat anwenden.

Folgende Tabelle enthält die aus seinen Zahlen (Tabelle 6) gefundenen Werte.

Tabelle 8.

Lösung	A	B	C	D	E	F	G
$\frac{(NH_3) . (HCO_3')}{(NH_2CO_2')}$	0·97	0·78	0·52	0·62	0·57	0·63	0·91

Die Berechnung obiger Konstanten setzt vollständige Dissociation des Salzes voraus. Da dieses jedoch bei den angewendeten hohen Konzentrationen 2 Mol/l höchst wahrscheinlich bei weitem nicht der Fall sein wird, können diese Werte, was die Hydrolysenkonstanten betrifft, nicht den Anspruch erheben, die tatsächliche Konstante darzustellen. Da die Konzentrationen jedoch alle von derselben Grössenordnung sind, und die Dissociationsgrade folglich ziemlich gleich sind, ist jedenfalls Konstanz zu erwarten. In diesem Sinne ist die Übereinstimmung der Lösungen 1, 3 und 4 befriedigend. Was die Gleichgewichtskonstanten betrifft, so müssten die erhaltenen Werte hier mit grösserer Annäherung den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, weil die Ionisationsgrade sich heben, wenn sie, was wahrscheinlich ist, für beide Salze ungefähr gleich sind und bei kleinen Gleichgewichtsverschiebungen wenig variieren.

Die Lösung 2 lässt das früher erwähnte anomale Verhalten hier besonders deutlich hervortreten. Der Umstand, dass die andern Lösungen verhältnismässig gute Übereinstimmung zeigen, scheint mir noch besonders dafür zu sprechen, dass das Henrysche Gesetz für die hier vorhandene NH_3-Konzentration nicht gültig ist und die berechnete Konzentration also nicht der tatsächlichen entspricht. Bei Berechnung der Resultate von Fenton sei zunächst bemerkt, dass die Konzentrationsunterschiede hier viel grösser sind als bei meinen (zwischen 1 und 0·1-norm.).

Trotzdem ist hier auch für die verdünntesten Lösungen eine Tendenz zur Konstanz bemerkbar. Seine Werte liegen alle bedeutend niedriger als meine, sind aber auch nicht mit meinen vergleichbar, weil seine Ver-

suche bei anderer Temperatur, ungefähr 20°, ausgeführt wurden. Dieser Unterschied würde somit Fentons Annahme bestätigen, dass das Gleichgewicht bei niedrigerer Temperatur zugunsten des Karbamats liegt.

Aus obiger Untersuchung geht hervor, dass sich eine deutliche Gesetzmässigkeit bei der Variation der Partialdrucke mit der Salzkonzentration schon bei qualitativer Betrachtung erkennen lässt, und dass weiter diese Gesetzmässigkeit, wie es scheint, sich ausdrücken lässt durch die Hydrolysenkonstanten des Massenwirkungsgesetzes für die in den Lösungen vorhandenen Komponenten. Die aus letztern Konstanten berechnete Gleichgewichtskonstante scheint auch die Konzentrationsverschiebung der beiden Salze gut zu repräsentieren. Indessen lässt sich die Hydrolysenkonstante des Bikarbonats aus den bekannten Dissociationskonstanten ihrer Komponenten theoretisch berechnen:

$$\frac{(NH_3)(CO_2)}{(NH_4^{\cdot})(HCO_3')} = \frac{K_w}{K_b \,.\, K_{s_1}} = K.$$

Werden die Werte für K_w, K_b und K_{s_1} eingesetzt (siehe oben), so erhält man $K = 1.93 \,.\, 10^{-3}$.

Der aus den Dampfdrucken gefundene Wert ergibt z. B. für Lösung 1, wenn (NH_3) statt P_{NH_3} eingesetzt wird, den Wert $2{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$.

Der theoretische Wert ist also rund achtmal grösser, als der gefundene, eine Differenz, die durchaus ausserhalb der Versuchsfehler liegt. Ob hieraus auf die Nichtgültigkeit des Massenwirkungsgesetzes geschlossen werden darf, oder ob vielleicht noch unbekannte Gleichgewichte vorliegen, die berücksichtigt werden müssen, ist zurzeit nicht zu entscheiden. Da einerseits der Vergleich der Dampfdruckwerte miteinander eine deutliche, obgleich allerdings nur annähernde Gesetzmässigkeit erkennen lässt, und anderseits andere Ammoniumsalze schwacher Säuren, wie das Borat und Phenolat (siehe weiter unten), das Massenwirkungsgesetz durchaus bestätigen, so ist die Annahme der Nichtgültigkeit desselben für das vorliegende System jedenfalls verfrüht. Die Versuche werden fortgesetzt, um womöglich weiteres Licht auf die Verhältnisse werfen zu können.

Versuche mit Ammoniumphenolat.

Die frühern Partialdruckmessungen[1]) wurden mit Lösungen von ungefähr gleichem Ammoniakgehalt, aber variierendem Phenolgehalt ausgeführt und wurden jetzt auf Lösungen mit variierendem Ammoniak ausgedehnt. Die Versuchsanordnung und Ausführung der Versuche gestaltete sich in derselben Weise wie für die Karbamatmessungen, mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 692 loc. cit.

dem Unterschied, dass nur der NH_3-Absorber nötig war, da nur das Ammoniak gemessen wurde. Für die Druckberechnung wurde die Menge des mitgeführten Phenoldampfes vernachlässigt, was durchaus berechtigt war, da das mitgeführte CO_2 bei den Karbamatversuchen trotz der höhern Flüchtigkeit der Kohlensäure höchstens 2% der durchgeleiteten Gesamtgasmasse betrug. In bezug auf die Bestimmung der Gesamtkonzentrationen sowie auf die Art der Berechnung der Konzentrationen, des Phenolats, des freien Phenols und der Hydrolysenkonstante sei auf die frühere Arbeit hingewiesen. In der Tabelle 9 sind alle bei 25° ausgeführten Messungen wiedergegeben, nebst den berechneten Konzentrationen, den Komponenten und den Hydrolysenkonstanten.

Tabelle 9.

Lösung	Gesamt NH_3 in Mol/l	Gesamt C_6H_5OH in Mol/l	NH_3-Druck in mm Hg	Freies NH_3 in Mol/l	$C_6H_5ONH_4$ in Mol/l	Freies C_6H_5OH in Mol/l	K
1	1·008	—	13·56	1·008	—	—	—
2	0·988	0·245	11·47	0·85	0·13	0·11	5·1
3	0·969	0·492	9·91	0·74	0·23	0·26	3·6
4	0·929	0·980	7·90	0·59	0·34	0·64	3·2
5	0·925	1·03	7·76	0·58	0·35	0·68	3·2
6	0·917	1·024	7·35	0·55	0·37	0·65	2·6
7	0·900	1·33	6·49	0·48	0·42	0·91	2·5
8	0·493	0·260	4·99	0·37	0·122	0·14	3·4
9	0·480	0·516	4·08	0·30	0·18	0·34	3·4
10	0·246	0·260	2·08	0·15	0·091	0·17	3·2

Ausserdem wurde mit der Lösung 6 noch eine Messung bei 18° ausgeführt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Für die Berechnung des freien NH_3 war der Partialdruck von 1-norm. NH_3 bei 18° nötig. Dieser beträgt nach Gaus[1]) interpoliert 9·5 mm *Hg*.

Tabelle 10.

Gesamt NH_3 Mol/l	Gesamt C_6H_5OH Mol/l	NH_3-Druck mm Hg	Freies NH_3 Mol/l	$C_6H_5ONH_4$ Mol/l	Freies C_6H_5OH Mol/l	K
0·917	1·024	5·01	0·53	0·63	0·39	2·19

Die K-Werte der Tabellen 9 und 10 sind als Hydrolysenkonstanten betrachtet, nicht exakt, weil der Dissociationsgrad γ nicht berücksichtigt ist. Sie stellen vielmehr die Werte $\frac{K_w \gamma^2}{K_b . K_s}$ dar.

[1]) Inaug.-Dissert., Breslau 1900, S. 45.

Die früher veröffentlichten Zahlen (Tabelle 9, Lösung 2, 3, 4, 5 und 7) zeigen eine Abnahme der Konstante mit steigendem Phenolgehalte. Der Betrag der Abnahme wurde in der frühern Mitteilung als Mass für die Dissociation angenommen und der Dissociationsgrad dann nach der Gleichung $\gamma = \sqrt{\frac{K_{\text{gef.}}}{K_{\text{theor.}}}}$ berechnet. Als theoretischer Wert wurde $K = 5{\cdot}1$ angenommen[1]). Aus den später erhaltenen Zahlen (Lösung 6, 8, 9 und 10) ist jedoch ersichtlich, dass die früher versuchte Berechnung von γ nicht exakt war. Auch müssen die früher benutzten Werte für K_w, K_b und K_s gemäss den neuesten Untersuchungen einiger Korrektion unterworfen werden.

Für die Lösungen, deren Salzkonzentrationen kleiner als ungefähr 0·3-norm. sind, können die Dissociationsgrade schätzungsweise bestimmt werden, wenn man annimmt, dass das Ammoniumphenolat ungefähr zu denselben Beträgen dissociiert, wie das Benzoat und das Acetat, deren Dissociationsgrade von Lundén[2]) bestimmt worden sind. Folgende Tabelle enthält die für die Lösungen der Tabelle 9 aus Lundéns Werten für das Ammoniumbenzoat graphisch extrapolierten Dissociationsgrade, sowie die nach deren Einführung berechneten Werte für $\frac{K_w}{K_b . K_s}$.

Tabelle 11.

Lösung	2	3	4	5	8	9	10
γ	0·805	0·79	(0·78)	(0·78)	0·80	0·82	0·81
$\frac{K_w}{K_b . K_s}$	7·8	5·8	5·3	5·3	5·3	5·06	4·87

Die eingeklammerten Werte für γ beanspruchen weniger Genauigkeit, wurden aber doch für die Berechnung des Mittelwertes mit benutzt. Der Wert 7·8 der Lösung 2 ist unerklärlich hoch. Vielleicht steht die grosse Verschiedenheit der Totalkonzentrationen von NH_3 und C_6H_5OH hiermit im Zusammenhang. Der Mittelwert für $\frac{K_w}{K_b . K_s}$ beträgt mit diesem Werte 5·7, ohne ihn 5·3. Lundén[3]) hat jüngst die Hydrolyse des Ammoniumphenolats an verdünnten Lösungen durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt und für 25° in guter Übereinstimmung $\frac{K_w}{K_b . K_s} = 5{\cdot}46$ erhalten.

---

[1]) Vgl. loc. cit. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 695 (1908).

[2]) „Affininitäsmessungen", S. 32.

[3]) Private Mitteilung.

Für die auch bei 18° untersuchte Lösung 6 wurde γ für 25° berechnet nach der Gleichung $\gamma = \sqrt{\frac{2\cdot6}{5\cdot3}} = 0\cdot70$.

Da, wie aus Lundéns[1]) Messungen hervorgeht, der Dissociationsgrad von der Temperatur ziemlich unabhängig ist, so kann derselbe Wert 0·70 auch für 18° benutzt werden. Nach Einführung dieses Wertes finden wir für 18° $\frac{K_w}{K_b . K_s} = 4\cdot5$.

Der theoretische Wert für 18° kann folgendermassen berechnet werden: K_b und K_w sind für 18° berechnet, K_s wird berechnet aus dem Werte für 25° mit Hilfe der bekannten Neutralisationswärme des Phenols mit starken Basen. Diese beträgt nach Messungen von Berthelot[2]) 7660 und Werner[3]) 7600 cal. Die Dissociationswärme des Wassers beträgt für 18° — 13800 cal.[4]), woraus sich die Dissociationswärme des Phenols ergibt:

$$W = -13800 + 7630 = -6170 \text{ cal.}$$

Ist die Dissociationskonstante für eine Temperatur T_1 bekannt, so kann sie für jede beliebige Temperatur T_2 nach der Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$$

berechnet werden, vorausgesetzt, dass die Wärmetönung U innerhalb des Temperaturintervalles $T_1 - T_2$ konstant ist, welche Voraussetzung man mit genügender Annäherung für den vorliegenden Fall zu machen berechtigt ist. Die Dissociationskonstante des Phenols K_s ist nach Lundén für 25° $1\cdot09 . 10^{-10}$ [5]). Für $-U = 6170$ berechnet sich dann nach obiger Gleichung K_s. Für 18° zu $0\cdot85 . 10^{-10}$. Für $K_w = 0\cdot64 . 10^{-14}$ (Kohlrausch-Heydweiller[6]), $K_b = 1\cdot75 . 10^{-5}$ (Lundén)[7]), berechnet sich $\frac{K_w}{K_b . K_s} = 4\cdot39$. Die Übereinstimmung sowohl mit meinem 4·5 und dem aus Lundéns Messungen interpolierten 4·40 ist eine gute.

Eine andere Methode, die Hydrolyse des Ammoniumphenolats zu messen, die zwar nur annähernde Werte geben kann, ist die Bestim-

[1]) „Affinitätsmessungen" II, loc. cit.

[2]) Ann. Chim. phys. [4] **29**, 308 (1873).

[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. **18**, 27. Ref. Beilstein II, 915.

[4]) Siehe Lundén: „Affinitätsmessungen" I, S. 65.

[5]) Private Mitteilung, Loc. cit.

[6]) Wied. Ann. **53**, 234 (1894); Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 317 (1894).

[7]) Meddel. f. Kongl. Vet. Akad. Nobelinstitut Bd. **1**, Nr. 8, S. 18.

mung der durch Zusatz von NH_3 bewirkten Löslichkeitserhöhung des Phenols in Wasserlösung. Löwenherz[1]) hat früher die Hydrolyse in dieser Weise bestimmt für Salze, deren eine Komponente in fester Form als Bodenkörper vorhanden ist.

Der Fall, dass sich die eine Komponente als zweite flüssige Phase absondert, ist prinzipiell genau derselbe. In bezug auf die theoretische Behandlung sei deshalb auf Löwenherz' Arbeit hingewiesen. Für das Ammoniumphenolat stellen sich die Verhältnisse überaus einfach. Die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentrationen sind hier so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Die Konzentration des freien Phenols einer an Phenol gesättigten Lösung wird für eine gegebene Temperatur stets konstant sein, und die durch eine gewisse Menge NH_3 bewirkte Löslichkeitserhöhung wird folglich unabhängig von der Dissociation gleich dem Betrage der Salzbildung, d. h. gleich der gesamten Salzkonzentration sein. Hierbei ist abgesehen worden von der rein physikalischen gegenseitigen Löslichkeitserhöhung des Phenols und Wassers, die stets eintritt, wenn ein dritter in beiden Lösungsmitteln leicht löslicher Stoff (hier NH_3) hinzugesetzt wird. Diese kann unter Umständen sehr grossen Einfluss haben. Um diese Wirkung so weit als möglich zu eliminieren, ist es am besten durch Arbeiten bei niedrigen Temperaturen so kleine Konzentrationen wie möglich zu wählen und auch die Konzentrationen der Säure und Base nicht zu sehr verschieden zu nehmen.

Die Konzentration einer Phenollösung, deren kritische Lösungstemperatur 25° beträgt, oder mit andern Worten die Sättigungskonzentration bei 25° habe ich durch graphische Interpolation aus Rothmunds[2]) Löslichkeitstabelle zu 8·71 g auf 100 g Lösung bestimmt. Das von einem Mol Phenol eingenommene Volumen habe ich in der frühern Arbeit zu 80·6 ccm bestimmt. Hieraus berechnet sich die Löslichkeit in Molen pro Liter zu 0·941, so gross ist also die Konzentration des freien Phenols einer jeden bei 25° an Phenol gesättigten wässerigen Phenolatlösung. Der Abzug dieses Wertes von der Gesamtkonzentration ergibt die Phenolatkonzentration, und der Abzug dieser vom Gesamt-NH_3 ergibt die freie NH_3-Menge und ihren Partialdruck.

Die Anwendung dieser Voraussetzung auf das Massenwirkungsgesetz geschieht in folgender Weise:

$$\frac{(\text{Konz. Base})\,(\text{Konz. Säure})}{(\text{Konz. Salz})^2} = K.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 385 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 452 (1899).

(Konz. Säure) ist für den gesetzten Fall konstant, folglich

$$\frac{\text{(Konz. Base)}}{\text{(konz. Salz)}^2} = K.$$

Die analoge Beziehung gilt natürlich auch für eine schwerlösliche Base. Ganz allgemein kann man demnach definieren: Ist eine Lösung eines Salzes, dessen beide Komponenten schwach sind, in bezug auf das eine Hydrolysenprodukt gesättigt, so ist die Konzentration der andern dem Quadrate der Salzkonzentration proportional. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen gestattet das vorhandene Material nicht, weil nur eine der untersuchten NH_4-Phenolatlösungen (Lösung 7 Tabelle 9) in bezug auf Phenol gesättigt war. Jedenfalls aber lässt sich die gemachte Annahme bezüglich der Löslichkeitserhöhung prüfen. Die Gesamtphenolkonzentration dieser Lösung betrug 1·33 Mol/l, die Sättigungskonzentration 0·94 Mol/l, die aus der Dampfdruckbestimmung erhaltene 0.91. Desgleichen betrug die Phenolatkonzentration 0·42 Mol/l und 1·33 — 0·94 = 0·39. Die Voraussetzung kann zwar durch einen einzigen Versuch nicht als bewiesen angesehen werden, jedoch ist die Übereinstimmung befriedigend.

Obige Untersuchungen sind im Verlauf der Jahre 1907 und 1908 in der physiko-chemischen Abteilung des Universitätslaboratoriums zu Breslau ausgeführt worden. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Abegg, sei hier mein aufrichtigster Dank sowohl für die Anregung zur Arbeit als auch für seinen Beistand und manchen guten Rat ausgesprochen.

Helsingfors, den 25. Februar 1909.

Zur Photochemie der Schwefelsäure.

Von

Alfred Coehn und **Hans Becker.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung der Schwefelsäure wurde vor einiger Zeit in einer kurzen Mitteilung behandelt[1]. Es wurde gezeigt, dass Schwefeltrioxyd auf zwei Wegen im Lichte entstehen kann:

a. Aus SO_2 allein; $3SO_2 = 2SO_3 + S$.

b. Aus SO_2 und O_2; $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$.

Für die quantitative Untersuchung im homogenen System wurde zunächst der zweite Vorgang gewählt. Die Rechtfertigung näheren Eingehens auf diese Reaktion ergab sich von zwei Gesichtspunkten aus: Es gelang die Auffindung eines Lichtgleichgewichtes, welches als Unterlage für die theoretische Behandlung photochemischer Vorgänge besonders geeignet scheint; ausserdem weist die Reaktion Eigenschaften auf, welche Versuche zur technischen Ausgestaltung eines Photoschwefelsäureverfahrens nicht aussichtslos erscheinen lassen.

Nachdem die vorher nicht bekannte Tatsache festgestellt war, dass die Reaktion des Kontaktprozesses, d. i. die Einwirkung von Sauerstoff auf Schwefeldioxyd im Gaszustande durch Licht beeinflusst wird, wurde die Aufgabe der Untersuchung darin gesehen, festzustellen, ob das Licht hier lediglich analog den diese Reaktion beschleunigenden Katalysatoren wirkt, oder ob es andre als rein katalytische Wirkungen ausübt, d. h. ob es nur einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Einstellung des auch durch andre Mittel erreichbaren Gleichgewichtes oder ob es einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes selbst hat.

Die Vorversuche[2], in welchen die Entstehung von SO_3 bei Belichtung eines Gemisches von SO_2 und O_2 mit Hilfe einer Quarzlampe

---

[1]) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 545 (1907).

[2]) Über deren Anordnung siehe die Dissertation von Hans Becker. Göttingen 1908.

festgestellt wurde, ergaben sogleich charakteristische Unterschiede für die Reaktion im Licht gegenüber der durch Katalysatoren herbeigeführten:

a. Bezüglich der Temperatur. Während die Wirksamkeit des für die Reaktion geeignetsten Katalysators, des Platins, erst bei 300° merklich einsetzt, ist die Einwirkung des Lichtes schon bei Zimmertemperatur deutlich. Oberhalb 46° (des Siedepunktes von SO_3) lässt sich die Reaktion im homogenen System verfolgen.

b. Bezüglich des Einflusses der Feuchtigkeit. Wie die Wirkung der Katalysatoren, so wird auch diejenige des Lichtes durch zu weit gehende Trocknung der Gase gehemmt. Nach Trocknung mit Phosphorsäure blieb die Wirkung des Lichtes vollkommen aus; nach Trocknung der Gase mit konzentrierter Schwefelsäure setzte im Momente der Bestrahlung die Wirkung ein. Während aber bei dem Kontaktverfahren ein Optimum für den Feuchtigkeitsgehalt besteht, nach dessen Überschreitung die Wirkung wieder herabgeht, ist das beim Licht nicht der Fall; das Licht wirkt, auch wenn die Gase stark befeuchtet durch das Bestrahlungsgefäss geleitet werden.

Die Vorversuche führten zu folgenden Forderungen für die Anordnung der quantitativen Versuche:

Die zu durchstrahlenden Gefässwände müssen aus Quarz bestehen. Denn wie die Untersuchung der wirksamen Farbe lehrte, wird die Reaktion nur von Wellen unterhalb 265 $\mu\mu$ beeinflusst. Aufnahmen mittels des Quarzspektographen[1]) zeigten, dass diese Wellen nicht mehr erheblich durch Uviolglas hindurchgelassen werden. Wir fanden dieses Glas für die Reaktion nahezu unbrauchbar.

Der Beleuchtungsraum soll im Innern der Lampe liegen, damit eine möglichst grosse Fläche bestrahlt werden kann und dabei durch die von allen Seiten gleichmässige Bestrahlung ein — abgesehen von Absorption im Inneren — „homogenes Lichtfeld" entsteht.

Die Temperatur soll im Bestrahlungsraum kein Gefälle besitzen; sie soll unabhängig von der strahlenden Wärme der Lampe und auf verschiedenen Höhen konstant zu erhalten sein. Es wird also zwischen Lampenraum und Reaktionsraum eine Schicht strömenden Wassers[2]) von bestimmter Temperatur anzubringen sein[3]).

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 545 (1908).

[2]) Wasser absorbiert die in Betracht kommenden Strahlen nicht. Vgl. H. Th. Simon, Wied. Ann. **53**, 542 (1894).

[3]) Bei der von F. Fischer (Phys. Zeitschr. **6**, 575, 1905) angegebenen Form liegt die Kühlung nicht zwischen Lampe und Reaktionsgefäss, sondern im Inneren des Reaktionsraumes, wodurch die von uns gestellte Bedingung nicht erfüllt werden kann; es besteht ein Temperaturgefälle zwischen der heissen Quarzwand und dem Kühlgefäss.

Versuchsanordnung.

Aus diesen Erwägungen entstand die in Fig. 1 abgebildete Anordnung, welche allgemein für photochemische Untersuchungen ähnlicher Art geeignet sein dürfte.

Die Quarzteile der Anordnung sind in durchbrochenen Linien angegeben.

Die Lampe besteht aus dem Glasgefäss IV, in welches das doppelwandige Gefäss II/III aus Quarzglas eingesetzt ist. Die Verbindung mit IV bewirkt am obern Ende der Quecksilberschliff *a*. Am untern Ende ist der etwa 1 mm weite Raum zwischen dem an das Quarzgefäss angesetzten Rohr *b* und dem Ansatz des Glasgefässes IV mit Siegellack *S* gedichtet. Ferner befinden sich am untern Ende des Gefässes, sowie auf der untern Seite der kugelförmigen Erweiterung je drei Ansätze *c* (es ist nur je einer gezeichnet) von der aus der Figur ersichtlichen Form, mit durchgeschmolzenen Platindrähten, um die Stromzuführung zu bewirken. Die Dreiteilung der Zuführung erlaubte bis zu Stromstärken von 10 Amp. zu gehen, ohne dass eine Einschmelzstelle der Platindrähte sprang.

Die Lampe ist in das Kühlgefäss V mittels des Korkens *K* eingesetzt; das Quarzrohr *b* ist durch eine Durchbohrung des Korkens hindurchgeführt. Durch zwei andre Durchbohrungen führen gebogene Glasröhren *L*, die zur Zuleitung des Kühlwassers dienen. Der etwas konische Kork ist von innen in das Kühlgefäss eingesetzt, so dass er durch das sehr beträchtliche Gewicht des Kühlwassers und der Lampe nicht herausgedrückt werden kann. Um an der Kittstelle noch eine möglichst gute Dichtung zu erzielen, wurde der Kork zur Hälfte ausgehölt; der entstandene Hohlraum, dessen Boden und Wände sehr sorgfältig mit Marineleim ausgekleidet wurden, wurde mit Quecksilber *Q* gefüllt. Obenauf kam noch eine Decke von Marineleim *m*. Diese Einrichtung diente ausser zur besseren Dichtung auch noch zur Kühlung der Kittstelle, wenn bei der Temperatur von 50° gearbeitet wurde. Am obern Ende wird die Lampe durch den aus zwei getrennten Hälften bestehenden Hartgummideckel *D* gehalten, der zugleich zwei Klemmschrauben *e* für die Stromzuführung trägt. Diese Klemmen sind durch biegsame Drähte *F* mit dem aussen in den Ansätzen *c* befindlichen Quecksilber und durch die eingeschmolzenen Platindrähte mit den Quecksilberelektroden *E* der Lampe verbunden. Die Zuführungsdrähte sind durch Gummischläuche isoliert, die über die Enden von *c* geschoben sind. Dicht unter dem obern Rand des Gefässes V befindet sich eine Abflussöffnung *A* für das Kühlwasser.

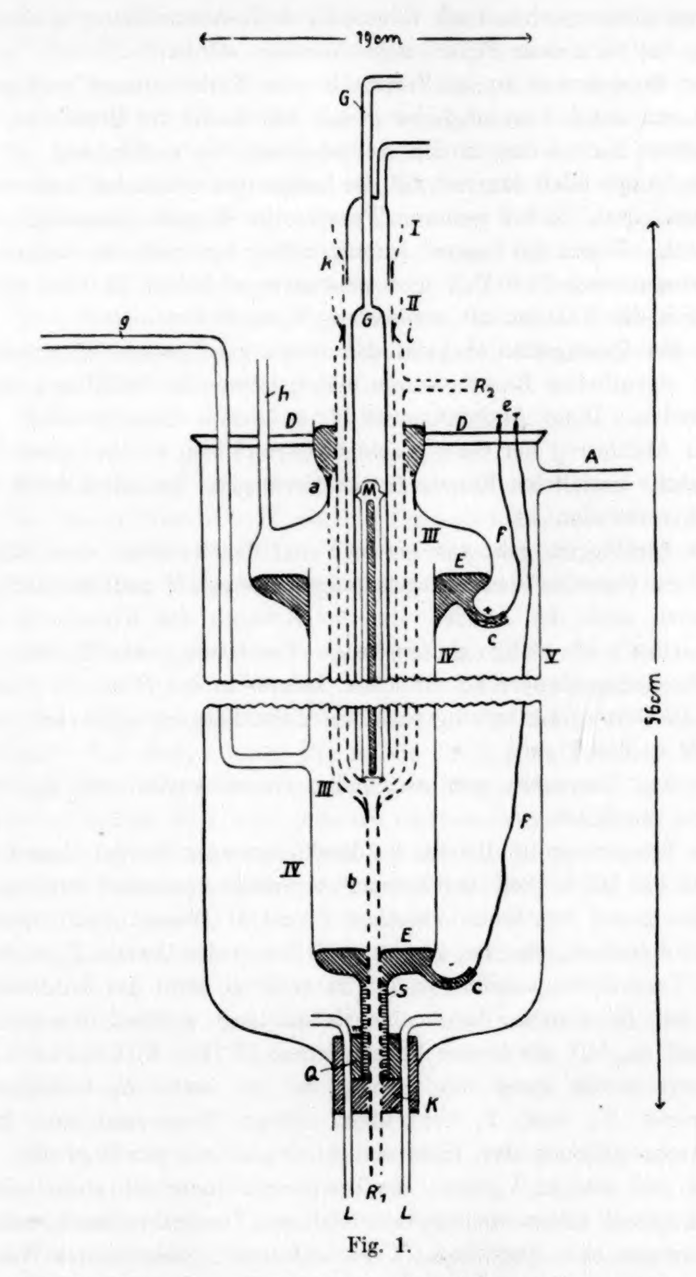


Fig. 1.

Der Lampenraum wurde durch das Rohr *g*, das an eine Quecksilberluftpumpe angeschmolzen war, evakuiert. Die Füllung der Lampe

mit Quecksilber geschah nach vollständigem Zusammensetzen durch das Rohr *h*, das nach dem Füllen zugeschmolzen wurde.

Der Anodenraum ist im Verhältnis zum Kathodenraum sehr gross gewählt, um durch eine möglichst grosse Kühlfläche die Destillation des Quecksilbers nach unten in den Kathodenraum zu verhindern.

Die Lampe blieb dauernd mit der Luftpumpe verbunden und wurde soweit evakuiert, bis bei weiterem Pumpen die Klemmenspannung nicht mehr sank. Wenn die Lampe ordnungsmässig funktionierte, betrug die Klemmenspannung 24·5 Volt und schwankte zwischen 24·0 bis 25·25, wobei sich das Vakuum oft wochenlang nicht änderte.

In das Quarzgefäss II kann das unten geschlossene Quarzrohr I, das den eigentlichen Reaktionsraum bildet, mittels des Schliffes *i* eingesetzt werden. Diese Anordnung ist für strömende Gase gedacht. Die Zu- und Abführung der Gase geschieht durch einen wie bei einer Gaswaschflasche gestalteten Einsatz *G* aus Geräteglas, der mit I durch den Schliff *k* verbunden ist.

Der Lichtbogen geht von einem Punkt der Kathode, dem Krater, der in fortwährender aber unregelmässiger Bewegung auf der Kathode umhertanzt, nach der Anode. Um ein Rotieren des Kraters um die Lampenachse und völlig gleichmässige Verbreitung des Lichtbogens durch das Lampeninnere zu erreichen, konnte in der Mitte der Lampe ein in ein Geräteglasrohr eingeschlossener Stahlmagnet angebracht werden. (*M* in der Figur.)

Bei den Versuchen mit strömenden Gasen wurde stets mit dem Magneten gearbeitet.

Die Temperatur im Innern des Reaktionraumes beträgt ohne Kühlung 100 bis 160°. Soll bei Zimmertemperatur gearbeitet werden, so lässt man durch den Raum zwischen I und II Wasser von Zimmertemperatur strömen, das bei R_1 ein- und durch den Ansatz R_2 austritt. Um die Versuchstemperatur von 50° zu erhalten, wird das Kühlwasser, ehe es bei R_1 eintritt, durch eine Heizschlange geführt, die sich in einem auf ca. 52° erwärmten Thermostaten *W* (Fig. 3) befindet. Die Temperatur wurde durch ein vor R_1 und ein hinter R_2 befindliches Thermometer T_1, bzw. T_2 kontrolliert. Wenn Thermostat und Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers einmal eingestellt waren, so liess sich bei einiger Vorsicht die Temperatur innerhalb eines halben Grades konstant halten und bei verschiedenen Versuchsreihen innerhalb dieser Grenzen stets herstellen. Um nicht unnötig destilliertes Wasser zu verbrauchen, wurde das aus einer der Vorratsflaschen *V* (Fig. 3) kommende Wasser nach dem Passieren des Apparates in dem Gefäss *G*

aufgefangen. War die eine Flasche *V* entleert, so wurde nach Umlegen eines Hahnes die andre in Betrieb genommen. Das in *G* gesammelte Wasser, das wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt worden war, wurde durch ein in der Figur weggelassenes Röhrensystem wieder in die leere Flasche *V* gepumpt. Alle Röhren, die zur Leitung von warmem Wasser dienten, waren mit Watte umwickelt. Die Verbindung der Leitung *L* (Fig. 3) mit dem Quarzrohr *b* der Lampe war durch einen Gummischlauch bewirkt, durch dessen Wandung auch der Zündungsdraht *Z* (Fig. 2) bequem hindurchgeführt werden konnte.

Zur Erzielung höherer Temperaturen, als sie durch die Lampenwärme erreichbar sind, kann der Reaktionsraum durch eine Drahtwicklung um I elektrisch geheizt werden.

Beim Arbeiten ohne innere Wasserkühlung kann auch der Raum zwischen I und II als Reaktionsraum dienen.

Für Versuche mit ruhenden Gasen wird das Rohr I entfernt und in den Raum innerhalb II ein die Gase enthaltendes, beiderseitig geschlossenes Gefäss eingeführt. Die Versuchstemperatur lässt sich hierbei in derselben Weise regulieren, wie bei den Versuchen mit strömenden Gasen.

Die Zündung der Lampe geschieht, nachdem die Klemmen *e* mit der Stromquelle verbunden sind, mit Hilfe eines Induktoriums *J* (Fig. 2). Der eine Pol der sekundären Wicklung ist direkt mit der Kathode verbunden. Von dem zweiten Pol ist ein Draht *Z* in das Rohr *b* hineingeführt, der dort (also ausserhalb des Lampenraumes) endigt. Zum Zünden erwies sich eine grössere elektromotorische Kraft notwendig, als zum dauernden Betrieb; deshalb wurde die Lampe an das städtische Netz (220 Volt) angeschlossen. In den Kreis waren die Regulierwiderstände R_1 im ganzen etwa 50 Ohm eingeschaltet. Für den Betrieb war die Institutsbatterie (72 Volt) mit einem regulierbaren Vorschaltwiderstand von etwa 10 Ohm (R_2) ausreichend.

Institutsbatterie und städtische Leitung waren parallel geschaltet, so dass mit Hilfe der beiden Ausschalter S_1 S_2 die Lampe während des Betriebs bequem von der städtischen Leitung an die Institutsbatterie und umgekehrt gelegt werden konnte.

Es kam vor, dass die Lampe mehrere Stunden lang normal arbeitete, dann ohne erkennbare Ursachen ausging und sich nun auf keine Weise wieder zünden liess. (Isolationsfehler waren in diesen Fällen nicht die Ursache!) Nachdem die Lampe einige Stunden sich selbst überlassen war, zündete sie wieder. Derartige Störungen bereiteten längere Zeit dauernden Versuchen mit strömenden Gasen sehr oft ein

vorzeitiges Ende, bis gefunden wurde, dass die Lampe auch in solchen Fällen sofort wieder zündet, sobald man statt der Arbeitsbatterie die Pole des Induktoriums mit den Klemmen der Lampe verbindet und

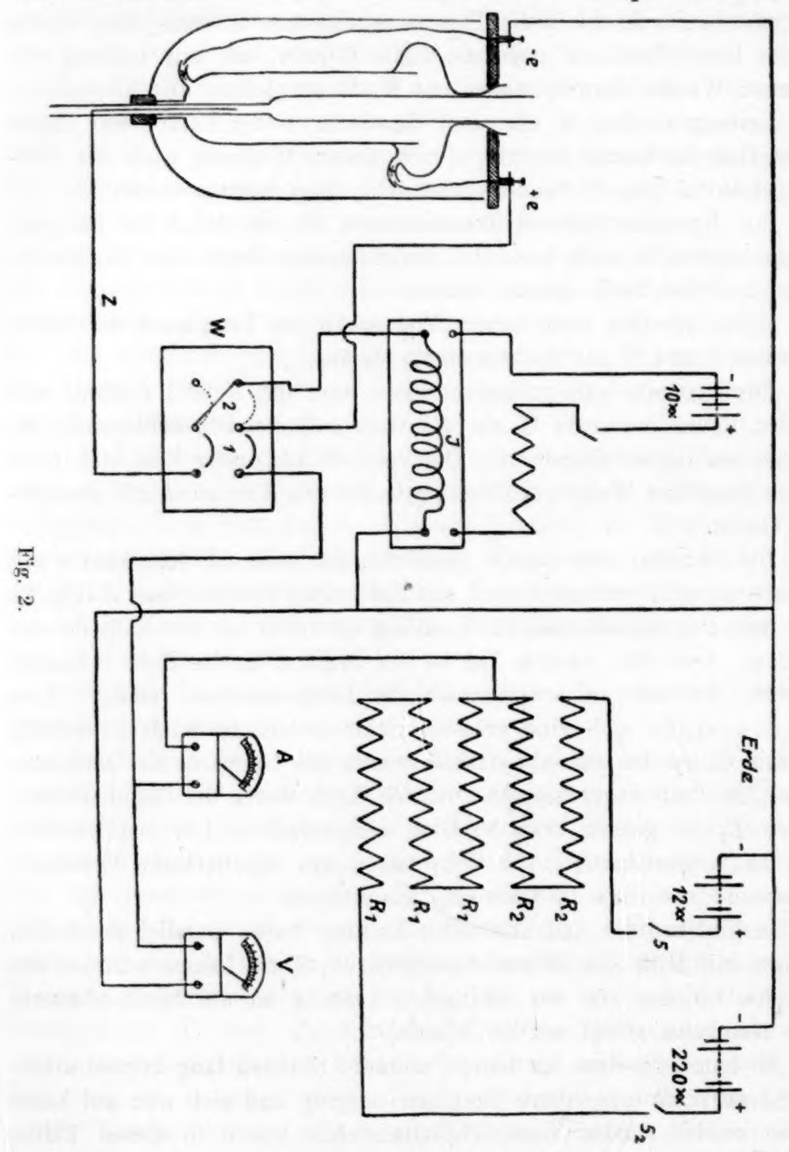


Fig. 2.

einige Sekunden lang Entladungen durch die Lampe gehen lässt. Stellt man danach die ursprüngliche Schaltung wieder her, so arbeitet die Zündung in der Regel sofort.

Die Schaltung ist ohne weiteres aus der Figur 2 verständlich. *W* bedeutet eine grosse aus Paraffin gefertigte Wippe. In Stellung 1 ist die Lampe mit der Stromquelle und der Zündungsdraht *Z* mit dem Induktorium verbunden, während in Stellung 2 die Klemmen *e* der Lampe mit dem Induktorium verbunden sind. Der negative Pol der Institutsbatterie und der städtischen Leitung sind geerdet, natürlich auch der mit der Kathode verbundene Pol des Induktoriums. In den Stromkreis eingeschaltet sind ein Ampèremeter *A* und ein Voltmeter *V*.

Die Lichtstärke ist definiert durch die Klemmenspannung der Lampe und die Stromstärke, mit der sie betrieben wird. Änderungen der Temperatur und des Druckes beeinflussen die Lichtstärke nur soweit, als sie die Klemmenspannung ändern.

Betrieben wurde die Lampe im allgemeinen mit 9 Amp. bei 24·5 Volt Klemmenspannung. Variiert kann die Lichtintensität werden durch Anwendung verschiedener Stromstärken. Das Minimum der Stromstärke war 4 bis 5 Amp. Über 10 Amp. wurde nicht hinausgegangen.

Versuche mit strömenden Gasen.

Die Anordnung der Versuche wird durch Fig. 3 dargestellt.

Der Sauerstoff wurde in einem Standzylinder elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt. Das Gas durchstrich ein auf Rotglut erhitztes mit *CuO*-Spänen gefülltes Rohr *O*, darauf ein Kondensationsgefäss *C* zum Aufsaugen entstandenen Wassers, sodann zwei kleine Waschflaschen F_1 mit konzentrierter Schwefelsäure. Um die Strömungsgeschwindigkeit bequem kontrollieren und bei verschiedenen Versuchsreihen wiederherstellen zu können, war in die Gasleitung eine etwa 75 cm lange und äusserst enge Kapillare *K* eingeschaltet, die zu einer ebenen Spirale aufgewickel war. An den beiden Enden der Kapillare war ein Differentialmanometer *D* abgezweigt, das mit Paraffinöl gefüllt war. Die Druckdifferenz zwischen den Enden der Kapillare gibt ein Mass für die Geschwindigkeit, mit der das Gas durch die Kapillare strömt.

Hinter dem Differentialmanometer vereinigte sich der Sauerstoff mit dem Schwefeldioxyd, das einer von Kahlbaum bezogenen, zum Schutz gegen Temperaturschwankungen mit Watte umwickelten Bombe *B* entnommen wurde. Das Schwefeldioxyd hatte dieselben Vorrichtungen zu passieren, wie der Sauerstoff mit Ausnahme des *CuO*-Ofens. Die vereinigten Gase gelangten durch das Rohr *r* in die Lampe. *M* bedeutet ein kleines offenes Quecksilbermanometer, das den Druck der vorgelegten Wassersäulen abzulesen gestattete und zugleich als Sicherheitsventil wirken konnte.

Mit der Lampe wurde die Verbindung durch die Quecksilberdichtung Q hergestellt.

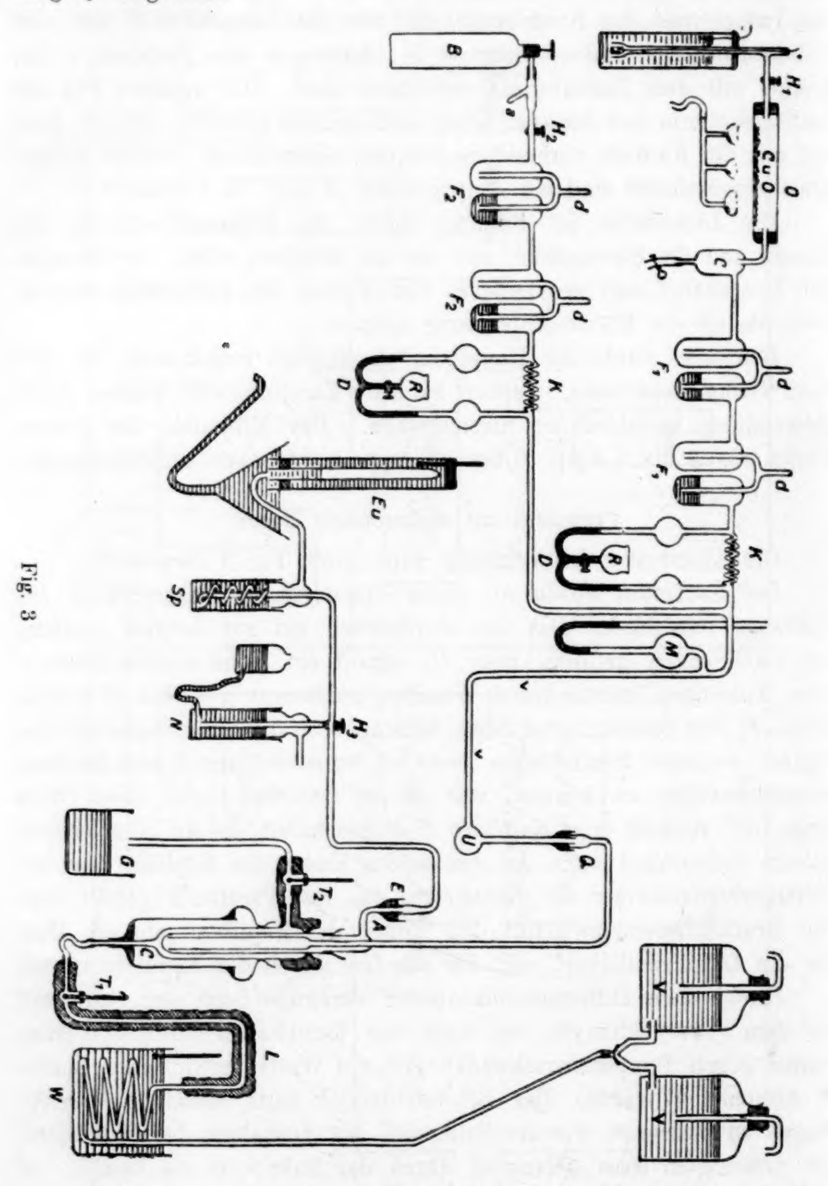


Fig. 3

Nachdem die Gase innerhalb der Lampe der Wirkung des Lichtes ausgesetzt sind, verlassen sie den Reaktionsraum durch das Rohr A und gelangen durch den Quecksilberschliff E nach dem Dreiweghahn H_3.

Durch H_3 konnten die Gase entweder durch die Waschflasche *N* in die Luft geführt werden, oder sie gelangten durch Umlegung des Hahnes in den Analysierapparat, der aus der mit Jod-Jodkaliumlösung gefüllten Spiralwaschflasche *Sp* und dem Eudiometer *Eu* bestand. Um beim Umlegen des Hahnes Änderungen in der Strömungsgeschwindigkeit zu vermeiden, war *N* ebenfalls eine Spiralwaschflasche. Die Höhe der Flüssigkeitssäule in *N* ist gleich der Summe der in *Sp* und *Eu* vorgelegten Flüssigkeitshöhen[1]).

Damit in diesem Teil des Apparates keine Kondensation von SO_3 stattfinden konnte, wurde die Leitung von der Lampe an bis über den Dreiweghahn durch eine Konstantandrahtwicklung elektrisch auf etwa 50° erwärmt.

Die Versuche mit strömenden Gasen wurden in der Voraussetzung gemacht, dass die Vereinigung der Gase im Licht vollständig erfolgen müsste. Das Gleichgewicht $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ liegt ja bei Zimmertemperatur und Tageslicht bei 100% SO_3. Die Ausbeute an SO_3 betrug jedoch je nach der Strömungsgeschwindigkeit nur 30% bis 60%. Dass nie ein höherer Umsatz erreicht wurde, wurde auf zu grosse Strömungsgeschwindigkeit geschoben. Immer weiteres Heruntersetzen der Geschwindigkeit der Gasströme erforderte schliesslich Tag und Nacht durch dauernde Versuche. Demgegenüber erschien es einfacher und zweckmässiger, die Gase in geschlossenen Röhren zu belichten.

Versuche mit ruhenden Gasen.

Um die Analysenfehler zu verkleinern, mussten Röhren von möglichst grossem Inhalt verwendet werden. Die Dimensionen der Lampe gestatteten eine Weite von 2 cm und Länge von 20 cm (also ca. 60 ccm Inhalt). Sechs Quarzröhren von diesen Dimensionen wurden durch Quarzkapillaren im Sauerstoffgebläse miteinander verbunden. Die Füllung geschah mit der oben beschriebenen Anordnung, die Zuleitung zu den Röhren erfolgte durch die Quecksilberdichtung *Q*.

Unter Einhaltung konstanter Gasströme wurde das Gemisch von SO_2 und O_2 durch eine solche Reihe von Röhren hindurchgeleitet bis sicher alle Luft verdrängt war. Dann wurde unter Beobachtung von Lufttemperatur und Barometerstand die ganze Reihe an beiden Enden abgeschmolzen. Die Trennung der Röhren voneinander geschah immer

[1]) Die Analysiermethode ist der Arbeit von Bodenstein und Pohl: Gleichgewichtsmessungen an der Kontaktschwefelsäure. Z. f. Elektroch. **11**, 373 (1905) entnommen.

erst nach mehreren Stunden, so dass kleine in der Zusammensetzung etwa vorhandene Unterschiede sich ausgleichen konnten.

Die Analyse des belichteten Inhaltes geschah in der Weise, dass die Röhren unter einem bekannten Volumen (etwa 250 ccm) einer titrierten Jodlösung durch Abbrechen der eingefeilten Kapillare geöffnet wurden. Die Jodlösung befand sich in einem becherförmigen Glasgefäss mit hohen Wänden. Beim Öffnen dringt die Jodlösung sehr energisch in das Rohr hinein. Wenn sie nicht mehr stieg, wurde der Stand der Flüssigkeitshöhen im Becherglas und in der Röhre durch Anbringen von Marken bezeichnet und zugleich Barometerstand und Temperatur notiert. Danach wurde auch die obere Kapillare geöffnet. Das Rohr wurde, wenn die Jodlösung wieder in das Becherglas zurückgeflossen war, mit destilliertem Wasser ausgespült. Die Jodlösung wurde nun in einen Messkolben geschüttet und auf 500 ccm aufgefüllt. Diese Lösung wurde mit $Na_2S_2O_3$ auf ihren Jodgehalt und in derselben Portion mit $Ba(OH)_2$ auf ihren Säuregehalt titriert, und daraus die vorhandenen Mengen von SO_2 und SO_3 berechnet. Das durch den Sauerstoff eingenommene Volumen wurde mit Hilfe einer Bürette mit Wasser ausgemessen und daraus die Menge des noch vorhandenen Sauerstoffes berechnet.

Übereinstimmendes Ergebnis der Versuche in strömenden und in ruhenden Gasen: Die maximale Ausbeute bei langsamstem Durchströmen ebenso wie bei langdauernder Belichtung in zugeschmolzenen Quarzröhren führte in keinem Falle über 65% SO_3 hinaus. In zugeschmolzenen Quarzröhren war diese Ausbeute bei einer Versuchstemperatur von 160° nach einer Stunde bereits erreicht und nach sechsstündiger Belichtung noch unverändert.

Nun liegt aber das bekannte, eingehend untersuchte Gleichgewicht der Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2OS_3$ bei Temperaturen unter 450° praktisch bei 100% SO_3.

Es entsteht also die Frage, ob der nach einem Umsatz von 65% im Licht entstandene und durch Licht nicht weiter veränderliche Dauerzustand ebenfalls als ein Gleichgewicht, als ein „Lichtgleichgewicht" anzusprechen ist.

Versuche über Zersetzung von SO_3 im Licht.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein Gleichgewichtszustand vorliegt, wurde unternommen, diesen Zustand von der entgegengesetzten Seite aus zu erreichen.

Es wurden dazu die zu den vorigen Versuchen benutzten Quarzröhren mit SO_3 gefüllt und belichtet.

Die Füllung geschah in folgender Weise: Das von Kahlbaum bezogene SO_3 befand sich in einer Gasflasche A Fig. 4. Die Verbindung mit dem an beiden Enden mit Kapillaren versehenen Quarzgefäss B war durch einen Schliff C hergestellt. An der freien Kapillare wurde ebenfalls mit einem Schliff D ein Glasrohr F angesetzt von der

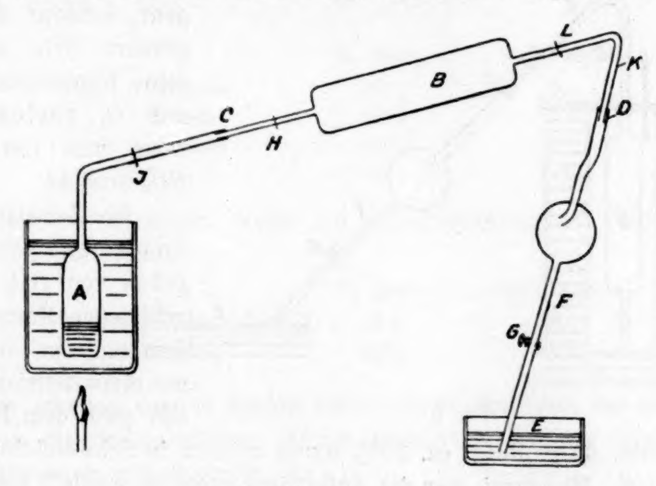


Fig. 4.

aus der Figur ersichtlichen Form, dessen freies Ende in einer Vorlage E unter conc. H_2SO_4 endigte. Das Rohr F konnte durch einen Hahn G geschlossen werden. Das das SO_3 enthaltende Gefäss wurde in einem Paraffinbad auf etwa 60° erwärmt, und einige wenige Kubikzentimeter SO_3 in B hineindestilliert. Durch Erwärmen mit einer Spiritusflamme wurde diese Menge vollständig durch das Rohr F hinausgetrieben. Dann wurde gewartet, bis nach dem Erkalten des Quarzrohres sich wieder einige Kubikzentimeter flüssiges SO_3 gesammelt hatten. War dies geschehen, so wurde bei H abgeschmolzen und der Hahn G geschlossen.

Nun wurde der Schliff D auseinandergenommen und das Quarzrohr möglichst schnell in einen vorher auf die gewünschte Temperatur geheizten elektrischen Ofen gebracht, aus dem nur oben ein Stück der Kapillare K hervorsah. (Fig. 5 veranschaulicht die Anordnung.)

Der Schliff wurde dann wieder zusammengesetzt, und das in B befindliche SO_3 verdampft; die überschüssige Menge wurde in der Vorlage mit H_2SO_4 aufgefangen.

Wenn kein flüssiges SO_3 mehr in dem Quarzrohr vorhanden war, wurde auch bei L abgeschmolzen. Das so vorbereitete Rohr wurde

dann in derselben Weise weiter behandelt, wie mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff gefüllte Röhren.

Die Belichtung ergab das Resultat, dass SO_3 im ultravioletten Licht nicht nur aus den Komponenten gebildet wird, wenn man von $2\,SO_2 + O_2$ ausgeht, sondern dass umgekehrt SO_3 auch in seine Komponenten SO_2 und O_2 zerlegt wird, wenn man von reinem SO_3 ausgeht.

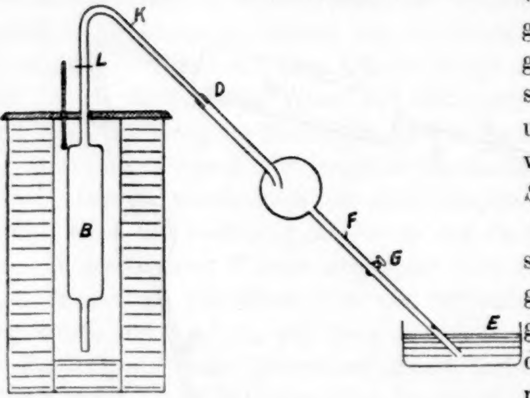


Fig. 5.

Die Zersetzung entsprach der beim Ausgehen von SO_2 und O_2 gebildeten Menge. Von dem anfangs vorhandenen Schwefeltrioxyd blieben nach dem Belichten noch etwa 65% übrig; ca. 35% waren zersetzt in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Hierdurch war die Aufklärung gegeben, weshalb die Durchströmungsversuche nie zu dem erwarteten vollständigen Umsatz führten. Man muss also bei dem Gleichgewicht $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ unterscheiden zwischen einem Temperatur-(dunkel-)Gleichgewicht und einem Lichtgleichgewicht, das von dem ersten verschieden ist.

Entsprechende Beobachtungen sind bisher nur an Ozon gemacht worden[1]). Die andern von Regener erwähnten Fälle, Ammoniak, Stickoxyd und Stickoxydul, sind noch nicht genügend geklärt. Beim Phosgengleichgewicht handelt es sich nur um Beschleunigung der beiderseitigen Reaktionen zum gewöhnlichen „Dunkelgleichgewicht", nicht um eine Gleichgewichtsverschiebung durch Licht[2]).

Nach Regener[3]) sind bei der Bildung und Zersetzung des Ozons im Licht verschiedene Wellenlängen wirksam und auch von Trautz[4]) werden einige Beispiele für eine entgegengesetzte Wirksamkeit zweier Wellengebiete genannt. Es war also auch in unserm Fall zu untersuchen, ob bei der SO_3-Zersetzung andre Wellen wirksam sind als bei der SO_3-Bildung. Für diese konnten wir feststellen, dass die wirk-

1) E. Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033 (1906).

2) F. Weigert, Ann. d. Phys. **24**, 55 (1907).

3) loc. cit.

4) Trautz, Verh. d. 78. Naturf.-Vers. 114 (1906).

samen Strahlen jedenfalls jenseits der noch von Uviolglas in merklicher Menge hindurchgelassenen liegen. Denn wenn bei den Versuchen mit ruhenden Gasen Uviolglasröhren von genau gleichen Dimensionen und gleicher Wandstärke wie die Quarzröhren verwendet wurden, so zeigten sich bei einer Versuchstemperatur von 160° folgende Unterschiede:

	In Quarz	In Uviolglas
Nach 5 Minuten	20%	0
„ 1 Stunde	65%	?
„ 2½ Stunden	65%	5%
„ 8 „	65%	11%.

Wurde in derselben Weise die SO_3-Zersetzung bei 160° untersucht, so ergab sich:

	In Quarz	In Uviolglas
Nach 1 Stunde	35%	0
„ 3 Stunden	35%	8%.

Man erkennt, dass in beiden Fällen die Wirksamkeit der noch von Uviolglas hindurchgelassenen Wellen gegenüber der von Quarz hindurchgelassenen verschwindet.

Photographische Aufnahmen mit Hilfe des Quarzspektographen[1]) zeigten uns, dass die für beide Reaktionen in Betracht kommenden Wellen solche von 265 $\mu\mu$ an abwärts sind (vgl. S. 89). Einen Anhalt dafür, dass innerhalb dieser kurzen Wellen zwei verschiedene Gebiete die entgegengesetzten Wirkungen ausüben, haben wir nicht finden können.

Es dürfte aber auch der von Regener für den Fall des Ozons geführte Beweis nicht einwandfrei und sein Ergebnis auf die Änderung der Lichtstärke zurückzuführen sein, wie weiter unten bei der Behandlung des Einflusses der Lichtstärke gezeigt werden soll.

In den von Trautz beobachteten Fällen handelt es sich um einseitig verlaufende Reaktionen, die auch im Dunkeln stattfinden. Die beobachtete entgegengesetzte Wirkung zweier verschiedener Wellenlängen besteht darin, dass ein und dieselbe Reaktion, z. B. die Oxydation von Na_2S, in rotem Licht schneller und im violetten Licht langsamer fortschreitet als im Dunkeln. Bei der Oxydation von Benzaldehyd findet das Umgekehrte statt. Die Reaktion verläuft im ultravioletten Licht sehr viel schneller als im Dunkeln und wird in rotem Licht etwas verzögert im Vergleich zur Dunkelreaktion[2]). Fälle, in

---

[1]) Siehe Z. f. Elektroch., loc cit.

[2]) Es seien die von Trautz gefundenen Werte für die Reaktionsgeschwindig-

denen die Teilreaktionen eines photochemischen Gleichgewichtes durch Strahlung verschiedener Wellenlängen hervorgerufen werden, sind bis jetzt noch nicht einwandfrei nachgewiesen.

Das Lichtgleichgewicht $2SO_2 + O_2 \leftrightarrows 2SO_3$.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Nr.	O_2 anfangs	SO_2 anfangs	Vol.	$SO_2 : O_2$ anfangs	O_2 im Gleichgewicht	SO_2 im Gleichgewicht	SO_3 im Gleichgewicht	$K \cdot 10^6$	
1	1·0099	1·2046	60·9	1 : 0·838	0·6177	0·4203	0·7844	2·9	gleich-
2	1·0509	1·3023	63·5	1 : 0·807	0·6229	0·4463	0·8560	2·7	zeitig
3	0·8872	1·4105	60·8	1 : 0·629	0·4648	0·5658	0·8448	3·4	gefüllt
4	1·0579	1·5989	63·5	1 : 0·662	0·5420	0·5670	1·0319	2·6	
5	1·8571	0·7362	63·8	1 : 2·523	1.5851	0·1921	0·5442	3·1	gleich-
6	1·8769	0·7285	63·5	1 : 2·577	1·6097	0·1940	0·5345	3·4	zeitig
7	1·9695	0·7732	67·0	1 : 2·547	1·6763	0·1867	0·5864	2·5	gefüllt
8	1·6601	1·1090	67·0	1 : 1·497	1·2728	0·3345	0·7746	3·5	gleich-
9	1·5582	1·0766	63·8	1 : 1·447	1·1873	0·3349	0·7418	3·8	zeitig
10	1·5158	1·1137	63·7	1 : 1·360	1·131	0·3444	0·7693	3·6	gefüllt
11	1·0815	1·4543	61·7	1 : 0·744	0·6294	0·5501	0·9042	3·8	
12	1·2895	1·2602	61·4	1 : 1·023	0·8513	0·3839	0·8763	2·7	
13	1·9605	0·5525	61·8	1 : 3·567	1·7488	0·1290	0·4235	2·6	
									Mittel $3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 1 gibt die Versuchsdaten für die Bildung von SO_3. Die Mengen (im Anfang Spalte 2, 3; im Gleichgewicht 6, 7, 8) sind in Millimolen angegeben. Spalte 9 enthält die nach dem Massenwirkungsgesetz berechnete Gleichgewichtskonstante.

Es ist:

$$K = \frac{[O_2][SO_2]^2}{[SO_3]^2}.$$

Da die absoluten Mengen O_2, SO_2 und SO_3 und auch das Volumen V des Reaktionsraumes bekannt sind, so ergibt sich bei Einsetzung der absoluten Mengen der einzelnen Komponenten für das Gleichgewicht:

$$K = \frac{O_2 \, . \, (SO_2)^2}{V \, . \, (SO_3)^2}.$$

---

keiten hier wiedergegeben. Die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen sind in willkürlichen Einheiten:

	im Violett	Dunkeln	Rot
Oxydation von Na_2S	160	239	302
„ „ Benzaldehyd	etwa 350	20	15.

In der Arbeit von Trautz sind noch mehrere derartige Reaktionen angeführt.

Das der Reaktionsgleichung entsprechende Verhältnis von Schwefeldioxyd zu Sauerstoff ist 1:0·5. Gearbeitet wurde stets mit Sauerstoffüberschuss, um die Reaktion $3SO_2 = 2SO_3 + S$ auszuschliessen und jede Schwefelabscheidung zu verhindern. Es wurde auch niemals ausgeschiedener Schwefel, der bei der Reaktion $3SO_2 = 2SO_3 + S$ stets deutlich an den Gefässwänden zu beobachten ist, wahrgenommen.

Wie aus der Spalte 5 zu ersehen ist, wurde das Verhältnis $SO_2 : O_2$ variiert von 1:0·629 bis 1:3·567. Noch höheren Sauerstoffgehalt anzuwenden, war nicht angängig, weil durch die gleichzeitige Verringerung der absoluten Mengen Schwefeldioxyd der Fehler beim Titrieren zu gross geworden wäre. Spalte 9 zeigt, dass die an ein Gleichgewicht zu stellende Forderung — Konstanz von K bei Änderung der Konzentration der Komponenten — erfüllt ist. Die geringen Schwankungen von K sind nicht abhängig von der Konzentration.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	
Nr.	SO_3 anfangs	Vol.	O_2	SO_2	SO_3	$K.10^6$	
			im Gleichgewicht				
1	2·3826	60·7	0·4544	0·8797	1·5029	2·6	
2	1·899	63·6	0·3998	0·794	1·105	3·2	
3	2·5742	66·7	0·467	0·973	1·601	2·6	
4	3·5268	63·7	0·5999	1·1603	2·3665	2·3	
							Mittel $2·7.10^{-6}$

Tabelle 2 gibt die Versuche, das Gleichgewicht von der SO_3-Seite aus zu erreichen, wieder. Der Mittelwert aus den K-Werten der Tabelle 2 beträgt $2·7.10^{-6}$, während sich aus der Tabelle 1 als Mittelwert $3·1.10^{-6}$ ergibt. Nimmt man das Mittel aus beiden, so wird:

$$K.10^6 = 2·9.$$

Die Abweichung der beiden Werte voneinander liegt einmal innerhalb der Grenzen, zwischen denen die K-Werte in Tabelle 1 und 2 schwanken; ausserdem (vgl. darüber die Dissertation von Hans Becker) liegen die durch die Versuchsanordnung bedingten Fehler so, dass die K-Werte, wenn man von Trioxyd ausgeht, im allgemeinen kleiner sein müssen, als wenn man von Sauerstoff und Dioxyd ausgeht.

Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht. Das Gleichgewicht des Kontaktprozesses liegt bei Temperaturen unterhalb 450° praktisch vollständig bei 100% SO_3. Erst oberhalb dieser Temperatur findet bei Anwendung von Katalysatoren Zerfall von SO_3 statt. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes durch Temperaturände-

rungen war deshalb innerhalb des Gebietes, das mit der beschriebenen *Hg*-Lampe ohne besondere Heizvorrichtung beherrscht werden konnte, nicht zu erwarten. Die Versuchstemperaturen waren 160° und 50°. Für 160° gelten alle Werte der Tabelle 1 und die Versuche 1, 2, 4 der Tabelle 2. Da bei 50° die zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit etwa 6 Stunden betrug, wurden nur wenige Versuche bei dieser Temperatur ausgeführt. Versuch 3 (Tabelle 2) wurde mit SO_3 bei 50° angestellt. Die Konstante wurde zu $2{\cdot}6\,.\,10^{-6}$ berechnet. Tabelle 3 enthält einige Versuche, das Gleichgewicht von der SO_2-Seite bei 50° aus zu erreichen.

Tabelle 3.

Versuch	$SO_3 : O_2$	$K.10^6$
1	1 : 0·741	2·4
2	1 : 0·843	3·9

Die Konstanten der Tabelle 3 reihen sich den früheren Werten an. Der Mittelwert aus Tabelle 3 und Versuch 3 der Tabelle 2 beträgt $2{\cdot}97\,.\,10^{-6}$. Weitere Bestätigungen ergeben sich aus den Geschwindigkeitsversuchen (S. 109). Die dafür erhaltenen Kurven (Fig. 6) zeigen deutlich, dass bei tieferer Temperatur das Lichtgleichgewicht zwar langsamer sich einstellt, aber zu demselben Punkt führt, wie bei der hohen Temperatur.

Eine prinzipiell wichtige Frage ist das Verhalten des Lichtgleichgewichtes oberhalb 450°. Aus den von Knietsch[1]) gegebenen Kurven ist unmittelbar zu ersehen, dass SO_3 ohne Anwesenheit eines Katalysators noch bei Temperaturen (700°) vollständig unzersetzt bleibt, bei welchen es im Gleichgewicht bis zu 50% zerfallen ist. Da nun im Lichtgleichgewicht Katalysatoren, welche die zerlegende Wirkung der Wärme auf SO_3 erst zu merklicher Wirksamkeit gelangen lassen, nicht vorhanden sind, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass das Lichtgleichgewicht auch bei hohen Temperaturen unabhängig von der Temperatur ist. Zum mindesten bis zu solchen Temperaturen (etwa 1000°), bei welchen auch ohne Katalysator die Wärmezerlegung des SO_3 merkliche Geschwindigkeit erlangt. Der Versuch muss darüber entscheiden, ob auch dann noch die Wirkung des Lichtes diejenige der Wärme überwiegt.

Es wurden Versuche bei 450°, 600° und 800° angestellt. Dazu diente ein neues, weiter unten zu beschreibendes Lampenmodell. Auf die Einzelheiten der Versuche soll an dieser Stelle nicht eingegangen sondern hier nur das Ergebnis mitgeteilt werden: Das Lichtgleichge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 4095 (1901).

wicht wird durch Temperaturerhöhung bis gegen 800°, wo im Dunkelgleichgewichte nur noch etwa 30% SO_3 vorhanden sind, nicht merklich verändert. Bei einem Verhältnis $SO_2 : O_2 = 1:13$ fanden wir im Licht bei 800° eine Ausbeute von 80% SO_3, während im Dunkeln dasselbe Konzentrationsverhältnis bei 800° etwa 44% SO_3 ergibt.

Einfluss der Lichtstärke auf das Gleichgewicht. Das Lichtgleichgewicht ist (bei Temperaturen unterhalb 450°) gegenüber dem Dunkelgleichgewicht in der Richtung gesteigerter SO_3-Zersetzung verschoben. Das Licht leistet somit eine erhebliche Arbeit bei der Überführung des Systems SO_2, O_2, SO_3 vom Dunkelgleichgewicht zum Lichtgleichgewicht. Dieser Arbeitsbetrag und damit die Gleichgewichtsverschiebung muss mit der Lichtstärke wachsen. Bei höherer Lichtstärke als der bisher verwendeten muss also die Ausbeute an SO_3 geringer und bei kleinerer Lichtstärke muss die Ausbeute grösser sein als bisher. Dementsprechend muss die Gleichgewichtskonstante mit zunehmender Lichtstärke grösser und mit abnehmender Lichtstärke kleiner werden. Auch diese Folgerung konnte durch den Versuch bestätigt werden.

Bisher waren alle Versuche mit einer Lichtstärke ausgeführt, die einer Belastung der Lampe mit 9 Amp. bei 25 Volt Klemmenspannung entsprach. Die zum Vergleich heranzuziehenden Werte sind die der Tabellen 1 und 2 (S. 102 und 103), die zu der Konstante $K = 2{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ geführt haben.

Tabelle 4.

1	2	3
Vers.	$SO_2 : O_2$	$K \,.\, 10^6$
1	1 : 0·654	1·8
2	1 : 0·659	2·0
3	1 : 0·744	1·3
4	1 : 0·759	1·5
5	1 : 0·947	1·2
6	1 : 0·992	1·6
7	1 : 1·067	1·9

Mittel ohne 2 und 7: $K = 1{\cdot}48 \,.\, 10^{-6}$

Tabelle 5.

1	2	3	4
Vers.	SO_3 anfangs	Vol.	$K \,.\, 10^6$
1	5·124	66·9	1·1
2	6·8869	61·6	1·1
3	4·3707	61·7	1·2

Mittel: $K = 1{\cdot}13 \,.\, 10^{-6}$

Die Daten der Tabellen 4 und 5 ergeben die entsprechenden Werte (4 von der SO_2, O_2-Seite, 5 von der SO_3-Seite) für eine geringere Lichtstärke, bei welcher die Lampe nur mit 6 Amp. (bei 25 Volt) belastet war. Die Fehlerquellen sind natürlich dieselben wie bei den Versuchen mit höherer Lichtstärke. Infolgedessen sind auch die K-Werte von

Tabelle 4 im Mittel etwas höher als in Tabelle 5. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die höchsten Werte der Tabelle 4 stets unter den kleinsten Werten von Tabelle 1 bleiben. Das Mittel aus beiden Werten beträgt:

$$K_{6\ \mathrm{Amp.}} = 1{\cdot}31 \,.\, 10^{-6}.$$

Nach Tabelle 1 und 2 war:

$$K_{9\ \mathrm{Amp.}} = 2{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$$ [1]).

In weiteren Grenzen liessen sich die Lichtstärken mit dieser Lampe nicht variieren. Bei Stromstärken unter 6 Amp. brannte die Lampe bei der Klemmenspannung von 25 Volt nicht mehr. Wesentlich höhere Stromstärken als 9 Amp. konnten der Lampe aus leicht begreiflichen Gründen nicht zugemutet werden.

Wie sich bei dem gegebenen Lampenmodell innerhalb der angewendeten Belastungsgrenzen die Lichtstärke mit der Belastung ändert, ist noch nicht untersucht. Ohne jeden Kommentar sei erwähnt, dass die Gleichgewichtskonstanten sich verhalten wie die Quadrate der angewandten Belastungen. Es ist:

$$\frac{(9\,.\,25)^2}{(6\,.\,25)^2} = 2{\cdot}25 \qquad \text{und:}$$

$$\frac{K_{9\ \mathrm{Amp.}}}{K_{6\ \mathrm{Amp.}}} = \frac{2{\cdot}9}{1{\cdot}31} = 2{\cdot}21.$$

Es wird noch zu prüfen sein, ob hier eine allgemeine Gesetzmässigkeit zum Ausdruck kommt.

Die Verschiebung eines Lichtgleichgewichtes durch Änderung der Lichtstärke scheint wie in unserm Fall, so auch in dem bereits (S. 100) erwähnten der Ozon-Bildung und -Zersetzung[2]) hervorzutreten. Bei der Versuchsanordnung mit der von Regener das Gleichgewicht bestimmt wurde, befand sich die als Lichtquelle dienende Funkenstrecke im Zentrum einer etwa 2 cm weiten Ozonröhre. Der Abstand von den Gefässwänden betrug etwa 1 cm. Bei den Versuchen zur Bestimmung der „ozonisierenden Wellenlängen" befand sich dagegen die Funkenstrecke ausserhalb der Ozonröhre. Zwischen Funkenstrecke und Ozonröhre befand sich eine 8 mm dicke Kalkspatplatte. Die Entfernung zwischen Funkenstrecke und Kalkspat betrug weitere 5 mm. Das gibt eine Entfernung von 13 mm. Dazu kommt noch, dass die Kalkspatplatte im besten Falle nur an einer Stelle direkt am Ozonrohr angelegen hat, so dass man bei der beschriebenen Versuchsanordnung eine mittlere Entfernung der Lichtquelle vom Ozonrohr von mindestens 16—18 mm annehmen kann. Ausserdem beträgt die bestrahlte Oberfläche bei der Anordnung

---

[1]) Die etwas abweichenden Werte der ersten Veröffentlichung (loc. cit.) sind hiernach zu korrigieren. Sie waren $K_{9\ \mathrm{Amp.}} = 3{\cdot}2\,.\,10^{-6}$ statt $2{\cdot}9\,.\,10^{-6}$ und $K_{6\ \mathrm{Amp.}} = 1{\cdot}4\,.\,10^{-6}$ statt $1{\cdot}31\,.\,10^{-6}$.

[2]) Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033 (1906).

der Lichtquelle ausserhalb der Ozonröhre kaum mehr als ein Drittel von der Fläche, die bei Anordnung der Funkenstrecke im Zentrum der Ozonröhre bestrahlt wird, ganz abgesehen von den Lichtverlusten, die durch totale Reflexion entstehen. Durch alles das findet eine ganz wesentliche Schwächung der Lichtintensität statt, die nicht ohne weiteres durch die Verstärkung des Betriebsstromes für die Funkenstrecke ausgeglichen zu sein braucht. Der Effekt bei dieser Anordnung entspricht denn auch einer Verschiebung des Gleichgewichtes in dem für geringere Lichtstärke zu erwartenden Sinne. Der energieverbrauchende Vorgang ist hier die Ozonbildung. Nach unsern Ausführungen wird also desto mehr Ozon im Gleichgewicht vorhanden sein, je grösser die Lichtstärke ist, was auch durch Versuche von Franz Fischer und F. Braehmer bestätigt ist[1]). Dementsprechend findet Regener bei der höheren Lichtstärke das Gleichgewicht bei etwa 2% Ozon, während es bei der geringeren Lichtstärke bei etwa 0·1% liegt. Der geringe Ozongehalt dürfte also nicht auf die Absorption der ozonisierenden Strahlen, sondern auf eine Gleichgewichtsverschiebung, entsprechend der Änderung der Lichtstärke, zurückzuführen sein. Ein bindender Beweis für die Existenz eines „ozoniserenden“ und eines „desozonisierenden“ Strahlengebietes ist also den Versuchen von Regener nicht zu entnehmen.

Über die Möglichkeit photochemischer Gleichgewichte.

Man hat darauf hingewiesen[2]), dass photochemische Gleichgewichte unmöglich seien, dass es sich in allen derartigen Fällen um sogenannte stationäre Zustände handle, die nur unter dauerndem Engergieverbrauch aufrecht erhalten werden könnten. Anlässlich der ersten Mitteilung dieser Untersuchung wurde die Frage auf der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft diskutiert. Dort wurde die Möglichkeit eines homogenen Lichtfeldes bestritten, da „auch in der dünnsten absorbierenden Schicht dem Wesen nach immer ein Lichtgefälle, immer ein Konzentrationsgefälle, immer Diffusion“ vorhanden sei. Dies trifft auch bei fast allen bisherigen Untersuchungen zu. So ist auch in den Untersuchungen über das Dianthracen das System in Wirklichkeit durchaus nicht homogen. Wie die Verfasser selbst angeben, wird das wirksame Licht schon von einer ganz dünnen Schicht am Rande vollständig absorbiert. Um in einem homogenen Lichtfelde zu arbeiten, darf man irgend ein System nicht nur von einer Seite aus bestrahlen, geradeso wie man ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht nicht in der Weise untersucht, dass man den Reaktionsraum auf der einen Seite anheizt und auf der andern kalt lässt. Darum erscheint eine zentrale Anordnung des Reaktionsraumes unerlässliche Bedingung für ein homogenes Lichtfeld zu sein. Die zweite Bedingung wäre, dass

[1]) Phys. Zeitschr. **6** (1905), 576.

[2]) Vgl. R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chemie **51** u. **53** (1905).

im Gleichgewicht keine merkliche Absorption mehr stattfindet, was bei genügender Verdünnung der reagierenden Komponenten durchaus vorstellbar ist. Solange das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, wird natürlich Licht verbraucht. Diese verbrauchte Menge wird jedoch immer kleiner, je mehr das System sich dem Gleichgewicht nähert. Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird nichts mehr im System geschehen, dann wird auch keine Lichtenergie mehr verbraucht werden. Es soll versucht werden, den experimentellen Beweis dafür an dem vorliegenden System zu erbringen. Selbstverständlich wird das System wieder instabil, wenn die Lichtstärke geändert (oder bis auf 0 herabgemindert) wird. Dann wird das System mehr oder weniger schnell dem früheren Zustande zustreben. Aber ebenso verhält sich jedes gewöhnliche von der Temperatur abhängige chemische Gleichgewicht auch. Ändert man die Temperatur, so wird das System instabil und strebt schneller oder langsamer dem unter den veränderten Bedingungen stabilen Zustand zu. Dabei ist die Geschwindigkeit, mit der sich der neue stabile Zustand herstellt, völlig gleichgiltig. Wie man zur Untersuchung von Temperaturgleichgewichten solche wählt, die dem neuen Gleichgewicht möglichst langsam zustreben, so macht der Umstand, dass die Einstellung im vorliegenden Falle äusserst langsam geschieht, das photochemische System $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ für die Untersuchung besonders geeignet. Dass andere Reaktionen, z. B. die Chlorsilberzersetzung, im Dunkeln sehr schnell zurückgehen, ist keine besondere Eigentümlichkeit der photochemischen Gleichgewichte. Der folgende Vergleich zwischen den drei Systemen:

I. $4AgCl \rightleftarrows 2Ag_2Cl + Cl_2$	im Licht
II. $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$	Temperaturgleichgewicht (bei Gegenwart eines Katalysators)
III. $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$	Lichtgleichgewicht

mag zur näheren Erläuterung des Gesagten dienen.

Es werde zunächst I und III bei grosser Lichtstärke und II bei hoher Temperatur (800° bis 900°) betrachtet. Das Gleichgewicht ist bei allen drei Systemen nach der rechten Seite verschoben. Nun werden alle drei Systeme möglichst schnell in Licht- bzw. Temperaturbedingungen gebracht, in denen das Gleichgewicht praktisch auf der linken Seite liegt, d. h. I und III werden verdunkelt, II auf etwa 450° abgekühlt. Jetzt sind alle drei Systeme instabil geworden. Während aber I und II verhältnismässig schnell dem neuen Gleichgewicht zustreben, ändert sich III praktisch überhaupt nicht, weil die Reaktions-

geschwindigkeit zu klein ist. Nun bringt man wieder alle drei Systeme auf den Anfangszustand (Gleichgewicht bei grosser Lichtstärke und hoher Temperatur). Wenn die Gleichgewichte eingestellt sind, wird aus II der Katalysator entfernt, ohne sonst etwas zu ändern. Dann werden Temperatur und Lichtstärke wieder so eingestellt, dass alle drei Gleichgewichte die Tendenz erhalten, sich nach links zu verschieben. I und III werden sich verhalten wie vorher, d. h. I wird sich verhältnismässig schnell für die neuen Zustandsbedingungen einstellen und III überhaupt nicht. Dagegen wird II, das sich vorher wie I verhielt, dem neuen Gleichgewichtszustand nur unendlich langsam zustreben. Es verhält sich jetzt also wie III. Im ersten Falle, d. h. mit Katalysator, verhielt sich II also ganz wie eine sogenannte umkehrbare photochemische Reaktion, im zweiten Falle, ohne Katalysator, dagegen nicht. Der Unterschied ist also lediglich ein durch die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bedingter.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht.

Die Geschwindigkeitskonstanten bzw. die Reaktionsordnung liess sich wegen experimenteller Schwierigkeiten (u. a. konnten nicht zwei Röhren in gleicher Weise mit SO_3 gefüllt werden) nicht ermitteln. Dagegen haben wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur feststellen können.

Tabelle 6.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Temp.	Zeit	SO_2 anfangs	$SO_2 : O_2$ anfangs	Vol.	SO_3 gefunden	SO_3 %
1	160°	6 Std.	1·3042	1 : 0·834	62·4	0·8926	68
2	„	2 „	1·2046	1 : 0·839	60·9	0·7844	65
3	„	1 „	1·3023	1 : 0·807	63·5	0·8560	66
4	„	15 Min.	1·3894	—	62·2	0·5487	39·5
5	„	5 „	1·5825	1 : 0·606	63·5	0·316	20·0
6	50°	5 „	1·5832	1 : 0·643	63·5	0·0389	2·5
7	„	15 „	1·5570	1 : 0·615	60·8	0·2122	13·6
8	„	1 Std.	1·528	1 : 0·610	62·3	0·437	28·7
9	„	2 „	1·492	1 : 0·735	63·4	0·7652	51·4
10	„	4 „	1·466	1 : 0·712	62·2	0·8192	56·0
11	„	5½ „	1·439	1 : 0·721	61·4	0·9539	65·5
12	„	8 „	1·504	1 : 0·732	63·3	0·9112	60·7

Tabelle 6 gibt zwei Versuchsreihen, die bei 50° und 160° ausgeführt worden sind.

Fig. 6 zeigt den Verlauf. Die Figur bestätigt zugleich das S. 104 erörterte Resultat, dass das Gleichgewicht bei 50° und 160° dasselbe

ist. Der nach 8 Stunden bei 50° erzielte Umsatz von 60 % ist, obgleich er etwas zu niedrig ist, nur aufgenommen, um zu zeigen, dass die untere Kurve nicht weiter steigt, sondern einen horizontalen Verlauf nimmt.

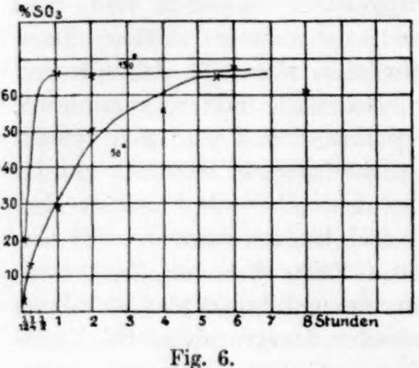


Fig. 6.

Entsprechende Verhältnisse der Geschwindigkeiten fanden sich für die SO_3-Zersetzung. Sie betrug z. B. bei 160° nach einer Belichtung von 10 Minuten 17·5 %. (Dem Gleichgewicht entsprach 35 % Zersetzung). Bemerkenswert ist, dass — wie die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff schon bei Zimmertemperatur stattfindet — so auch umgekehrt Kristalle von SO_3, die bei Zimmertemperatur dem Licht ausgesetzt werden, in SO_2 und O_2 zerfallen.

Die Versuche 5 und 6 (Tabelle 6) wurden benutzt, um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion $2\,SO_5 + O_2 = 2\,SO_3$ festzustellen. Da in beiden Versuchen die Konzentrationen zu Beginn der Reaktion die gleichen waren, so ist es möglich, den Quotienten $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ zu berechnen, ohne dass man k_{t+10} oder k_t kennt. Für die Geschwindigkeit, mit der sich SO_3 bildet, gilt die Gleichung:

$$\frac{d\,C_{SO_3}}{dt} = k \,.\, C.$$

Hier bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante und C die vorläufig noch unbekannten Konzentrationsgrössen, die die Reaktionsordnung bestimmen. Für den ersten Teil der Reaktionsperiode, wenn die Konzentrationsänderung noch sehr gering ist, ist mit sehr grosser Annäherung.

$$\frac{d\,C_{SO_3}}{dt} = \frac{\Delta\,C_{SO_3}}{\Delta t} = k \,.\, C^{1)}$$

oder

$$k = \frac{\Delta\,C_{SO_3}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{C}.$$

Man erhält also für die Temperaturen 50° und 160° die beiden Gleichungen:

$$k_{50} = \frac{\Delta (C_{SO_3})_{50}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{C_{50}}$$

[1]) Vgl. hierzu van't Hoff, Vorlesungen über theor. Chemie I, 2. Aufl., S. 200.

und
$$k_{160} = \frac{\Delta (C_{SO_3})_{160}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{C_{160}} .$$

Es ist nun $C_{50} = C_{160}$ (siehe Tab. 6):

$$\left.\begin{array}{l} \Delta (C_{SO_3})_{50} = 0{\cdot}0389 \\ \Delta (C_{SO_3})_{160} = 0{\cdot}316 \end{array}\right\} \text{(siehe Tab. 6)}$$
$$\Delta t = 5 \text{ Minuten.}$$

Berechnet man nun in der üblichen[1]) Weise den Temperaturkoeffizienten $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ so wird:

$$\log k_{50} = \log 0{\cdot}0389 - \log 5 - \log C = a + 50\,b$$
$$\text{und } \log k_{160} = \log 0{\cdot}316 - \log 5 - \log C = a + 160\,b$$
$$\log 0{\cdot}316 - \log 0{\cdot}0389 = 110\,b$$

oder
$$0{\cdot}90974 = 110\,b,$$
mithin $b = 0{\cdot}00827$. Also ist:
$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10\,.\,0{,}00827}.$$

Dies ergibt für den Temperaturkoeffizienten den Wert 1·2, der mit den bisher über Temperaturkoeffizienten an photochemischen Reaktionen gemachten Erfahrungen gut übereinstimmt.

Über die Möglichkeit eines technischen Photo-Schwefelsäure-Verfahrens.

Auf der im vorstehenden gegebenen Grundlage ist ein technisches Verfahren zur SO_3-Gewinnung denkbar, bei welchem an die Stelle des bei guter Wirksamkeit wertvollen und gegen Verunreinigungen überaus empfindlichen Kontaktkörpers ein ständiger geringer Energieverbrauch treten würde. Da dabei keine „Vergiftung“ eines Katalysators eintreten kann, so müsste hier ohne besondere Reinigung der Ausgangsgase reines SO_3 im festen Zustande gewonnen werden können.

Die Untersuchung wurde in einer Anordnung ausgeführt, welche eine bessere Annäherung an die für die Technik in Betracht kommenden Bedingungen gestattete, als die früheren. Es konnte sich dabei nur um die Belichtung strömender Gase handeln. Für die Konstruktion der Lampe hatte die Untersuchung über den Einfluss der Lichtstärke auf das Gleichgewicht ergeben, dass es nicht vorteilhaft ist, Lampen mit hohem Quecksilberdampfdruck zu wählen, wie sie neuerdings für Beleuchtungszwecke verwendet werden; die von uns ver-

[1]) van't Hoff, l. c.

wendeten Lampen brannten mit möglichst kleinem Quecksilberdampfdruck. Die hier mitzuteilenden Ergebnisse wurden in der Anordnung der Fig. 7 erhalten.

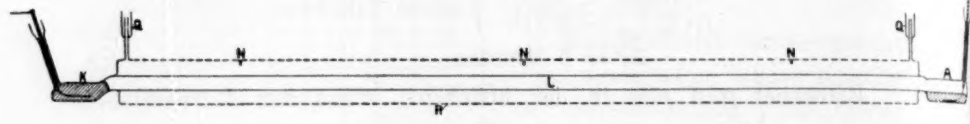


Fig. 7.

Die eigentliche Quarzlampe *KLA* hat eine Länge von 115 cm. Das Leuchtrohr *L* eine Weite von 1·8 cm. Um das Leuchtrohr herumgelegt und an den Enden mit ihm verschmolzen, ist ein Rohr *R* von etwa 5 cm Weite und etwa 100 cm Länge. Dieses weitere Rohr war aus ökonomischen Gründen aus dem viel weniger wertvollen undurchsichtigen, sog. englischen Quarz gefertigt. Zwischen *L* und *R* befindet sich der ringförmige Reaktionsraum. Die Zu- und Ableitung des Reaktionsgemisches geschieht durch die beiden mit Quecksilberschliffen versehenen Ansätze *Q*, in welche Glasschliffe eingepasst waren.

Um das Rohr *R* ist ein Nickeldraht gewickelt, um durch elektrische Heizung beliebige Temperaturen im Reaktionsraum herstellen zu können. Der Heizdraht, sowie die als Wärmeschutz dienende Umhüllung aus dicker Asbestschnur sind in der Figur nicht gezeichnet.

Zur Feststellung der Temperatur des Reaktionsraumes dienen drei kleine Näpfchen *N*, in welche Thermoelemente eingeführt werden können. Gearbeitet wurde mit dieser Anordnung bei Temperaturen von 400 bis 800°.

Die Zusammensetzung des Gasgemisches SO_2 und O_2 wurde mit Hilfe der bedeutend verlängerten Manometer aus Fig. 3 eingestellt und ausserdem noch durch Analyse vor dem Eintritt in den Reaktionsraum bestimmt. Nach dem Austritt wurden wieder wie früher SO_2, SO_3 und O_2 bestimmt.

Es wurde zunächst gezeigt, dass es möglich ist, SO_2 praktisch vollständig in SO_3 zu verwandeln. Bei einer Temperatur von 450° liess sich das Gleichgewicht mit Sicherheit erreichen, wenn in der Minute 100 bis 150 ccm des Gasgemisches den Reaktionsraum passierten: Die Ausbeute stieg dann bei Verlangsamung des Gasstromes nicht weiter. Es betrug:

bei dem Verhältnis $SO_2:O_2 = 1:0·78$ die Ausbeute an SO_3 67·4%
„ „ „ $SO_2:O_2 = 1:0·66$ „ „ „ SO_3 70·8%.

Innerhalb der Versuchsfehler sind die Gasgemische und die Ausbeuten gleich. Wurde aber der Sauerstoffüberschuss erheblich gesteigert, so betrug:

bei dem Verhältnis $SO_2 : O_2 = 1:8{\cdot}7$ die Ausbeute an SO_3 92%
„ „ „ $SO_2 : O_2 = 1:9{\cdot}3$ „ „ „ SO_3 90%.

Weiter als bis zum 20-fachen Überschuss an O_2 wurde bei dieser Anordnung nicht gegangen. Man erkennt jedenfalls, dass keine Schwierigkeit vorhanden ist, bei genügendem Sauerstoffüberschuss SO_2 praktisch vollständig in SO_3 zu verwandeln.

Für technische Zwecke hat an die Stelle reinen Sauerstoffes Luft zu treten. Es ist aber durchaus nicht selbstverständlich, dass das ohne weiteres geschehen kann. Morren[1]) belichtete mit Sonnenstrahlen ein Gemisch von $5\,O_2$, $2\,N_2$, $3\,SO_2$ und fand dabei das Tyndallsche Phänomen, nämlich den Eintritt von Nebelbildung. Er gibt an, dass dabei die Verbindung $NO_3 . 2\,SO_3$ entstanden sei. Es bedurfte also einer besonderen Untersuchung, ob bei der Belichtung von Schwefeldioxyd und Luft stickstoffhaltige Produkte entstehen. Es ist nicht der Fall. Gleichviel in welcher Form das entstandene SO_3 aufgefangen wurde, ob in Schwefelsäure oder als Kristalle, es liessen sich niemals Stickoxyde usw. darin nachweisen. Der Stickstoff wirkt lediglich als Verdünnungsmittel für die reagierenden Gase: Man kann also SO_3 durch Belichtung von Schwefeldioxyd und Luft, bzw. von Röstgasen erzeugen.

Die technische Durchführbarkeit des Verfahrens hängt wesentlich davon ab, wie gross der Energiebedarf für 1 kg SO_3 sich gestaltet. Dafür aber ist massgebend die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion verläuft. Der Energiebedarf wird um so kleiner, ein je grösseres Quantum des Reaktionsgemisches in der Zeiteinheit an der Lampe vorübergeleitet werden kann mit der Bedingung, dass beim Austritt aus dem Reaktionsraum die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt ist.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist oben (S. 111) festgestellt worden. Während es bei 50° einer Belichtungsdauer des Gases von etwa $5^1/_2$ Stunden bedurfte bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, war das Gleichgewicht bei 150° nach einer Stunde bereits erreicht. Aus dem Anfangsteil der Kurven ergab sich der Temperaturkoeffizient für 10° zu 1·2. Daraus würde man — um ein annäherndes Mass für die Zunahme der Geschwindigkeit zu gewinnen — berechnen, dass bei 450° die Einstellung bereits nach 2·5 Sekunden erfolgt ist.

[1]) Ann. Chim. phys. [4] **21,** 323 (1870).

Aus den Dimensionen des Reaktionsraumes und der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches lässt sich die Belichtungszeit berechnen.

Ein Abschnitt des ringförmigen Reaktionsraumes von 1 cm Länge hat einen Inhalt von etwa 12·5 ccm. Er enthält bei T^0 und 760 mm:

$$a = \frac{12{\cdot}5 \,.\, 273}{22400 \,.\, T} \text{ Moleküle.}$$

Es treten pro Minute x Moleküle neu in den Reaktionsraum ein. Diese erfüllen bei T^0 ein Volumen von $\frac{22400 \,.\, T \,.\, x}{273}$ ccm. Da a Mol. den ringförmigen Raum von 1 cm Länge erfüllen, so sind x Mol. in einem Raum von $\frac{x}{a}$ cm Länge. Die Gasmasse verschiebt sich also pro Min. um $\frac{x}{a}$ cm; um 100 cm (Länge des ganzen Rohres) in $\frac{a}{x} \,.\, 100$ Min. Bekannt ist nicht x, sondern (aus der Ablesung an den Differentialmanometern) der Raum c, welchen bei etwa 20° (293° abs.) und etwa 760 mm x Mol. einnehmen. Es ist:

$$x = \frac{c \,.\, 273}{22400 \,.\, 293}.$$

Daraus ergibt sich für die Belichtungszeit:

$$t = \frac{a}{x} \,.\, 100 = \frac{12{\cdot}5 \,.\, 273 \,.\, 22400 \,.\, 293 \,.\, 100}{22400 \,.\, T \,.\, 273 \,.\, c} = \frac{1250 \,.\, 293}{T \,.\, c}.$$

Wurde nun ein Gasgemisch von Schwefeldioxyd und Luft, dessen Zusammensetzung mit geringen Schwankungen auf dem Verhältnis $SO_2 : O_2 = 1:3$ gehalten wurde, mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Reaktionsraum geschickt, so liess sich nunmehr diejenige Belichtungszeit ermitteln, welche zur Einstellung des Gleichgewichtes notwendig war. Für die Gesamtgeschwindigkeit des Gasgemisches von:

100 ccm pro Min. betrug die Ausbeute 80% SO_3,
182 „ „ „ „ „ „ 72% SO_3,
300 „ „ „ „ „ „ 61% SO_3.

Unterhalb 100 ccm pro Min. stieg die Ausbeute nicht, bis etwa 150 ccm blieb sie die maximale. Die Belichtungszeiten berechnen sich für die drei Versuche zu 5·1; 2·8 und 1·7 Minuten. Die Versuche zeigen jedenfalls, dass in dem benutzten Apparat eine Belichtungsdauer von etwas über zwei Minuten zur Einstellung des Gleichgewichtes genügte. Die mit Thermoelementen in dem Näpfchen N der Fig. 7 gemessene Temperatur betrug dabei 450°. Bei dem raschen Durchströmen gelangten natürlich die kalt eintretenden Gase nicht insgesamt, sondern nur an den heissen Quarzwänden auf diese Temperatur, ausserdem strömten die Gase an der obern Seite sicher viel rascher, als an der unteren (siehe Figur), wodurch es sich erklärt, dass die Belichtungszeit grösser ist als die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete. In späteren Versuchen wurden die Gase vorgewärmt.

Beim Platinkontaktprozess ist man aus zwei Gründen gezwungen, auf die Vorteile, welche eine Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung bringen könnte, zu verzichten. Das Gleichgewicht wird in ungünstigem Sinne verschoben und die Wirksamkeit des Kontaktkörpers lässt nach. Für die Lichtreaktion aber existieren solche Beschränkungen, wenigstens innerhalb technisch möglicher Temperaturen, nicht. Wir haben gesehen, dass das Lichtgleichgewicht bei 600° und auch bei 800° unverändert bleibt. Es steht also nichts im Wege, die Vorteile der Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung, soweit es die sonstigen technischen Bedingungen irgend gestatten, auszunutzen. Nennen wir die Geschwindigkeit der Reaktion bei 50° 1, so ist sie bei 150° 6·2, bei 450° 1400, bei 600° 22600, bei 800° 868000.

Nachdem so die Prinzipien für ein technisches Photoschwefelsäureverfahren gegeben zu sein scheinen, betreffen die weiteren Versuche notwendig rein technische Fragen, über welche zu berichten hier nicht der Ort sein kann.

Zusammenfassung.

1. Die Wirkung des Lichtes auf die Entstehung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff im gasförmigen System wurde festgestellt und der Einfluss der Farbe und des Feuchtigkeitsgehaltes untersucht.

2. Eine für die Untersuchung photochemischer Gleichgewichte im homogenen System geeignete Anordnung wurde ausgearbeitet.

3. Es wurde gefunden, dass ein photochemisches Gleichgewicht $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ existiert, welches von dem Dunkelgleichgewicht derselben Reaktion erheblich abweicht.

4. Es wurde die Gleichgewichtskonstante für zwei verschiedene Lichtstärken ermittelt.

5. Es wurde die Unabhängigkeit des Lichtgleichgewichtes von der Temperatur bis zu 800° festgestellt.

6. Der zeitliche Verlauf der Lichtreaktion $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht und aus den erhaltenen Daten der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet.

7. Es wurde allgemein die Möglichkeit photochemischer Gleichgewichte und ihre Beziehung zu gewöhnlichen Gleichgewichten diskutiert.

8. Die Grundbedingungen für die Möglichkeit eines technischen Photoschwefelsäureverfahrens wurden untersucht.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie,
März 1909.

Some physical properties of radium emanation.

By

Robert Whytlaw Gray and Sir William Ramsay.

(With 2 figures in text.)

That radium emanation can be condensed by cold was discovered by Rutherford and Soddy in 1903 (Phil. Mag. May); Ramsay and Soddy, in the same year, proved that it obeyed Boyle's law; a preliminary measurement of the wave lengths of its spectrum was carried out by Collie and Ramsay: Rutherford and Soddy, in 1902, and Ramsay and Soddy, in 1903, made experiments which demonstrated the inactivity of the gas, which may therefore be taken as one of the argon series.

Two other radioactive elements also evolve inactive gases, thorium and actinium. The emanation from thorium was shown by Rutherford and Soddy to resist the attack of the most powerful oxidising and reducing agents (Phil. Mag., Nov. 1902); and it is practically certain that actinium emanation is also inactive. Attempts to determine the molecular weights of these gases by means of diffusion have yielded approximate results only in the case of radium emanation; the most reliable experiments appear to be those of Perkins[1]), in which he compared the rates of diffusion of emanation and mercury vapour at 250° and 275°, and deduced the numbers 235 and 234 for the molecular, and for the atomic weight of the emanation. On the other hand, P. Curie and Danne found 176; Bumstead and Wheeler 180; and Makower, and Rutherford and Miss Brooks obtained a similar number.

An excerpt from the periodic table shows the probable atomic weights of the higher members of the series of which helium is the first member.

---

1) Amer. Journ. Sci. **25**, 461—473 (1908).

	N	*P*	*As*	*Sb*	?	*Bi*	?
	14 (17)	31 (44)	75 (45)	120 (44)	164 (44)	208 (44)	252
	O	*S*	*Se*	*Te*	?	?	?
	16 (16)	32 (47)	79 (48)	127 (42)	169 (43)	212 (45)	257
H	*F*	*Cl*	*Br*	*I*	?	?	?
1 (18)	19 (16·5)	35·5 (44·5)	80 (47)	127 (44)	171 (44)	215 (44)	259
He	*Ne*	*A*	*Kr*	*Xe*	?	?	?
4 (16)	20 (20)	40 (43)	83 (48)	131 (44)	175 (44)	219 (44)	263
Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	?	?	?
7 (16)	23 (16)	39 (46)	85 (48)	135 (44)	177 (44)	221 (44)	265
Be	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	?	*Ra*	?
9 (15)	24 (16)	40 (47)	87 (50)	137 (45)	182 (44)	226 (45)	271

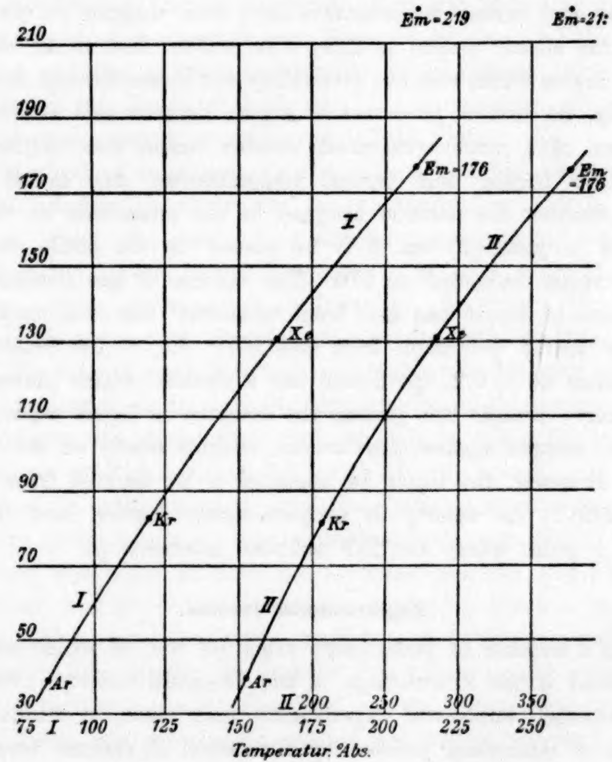


Fig. 1.

It is obviously possible to decide which of the inactive gases occupies the position of the elements with atomic weights 175, 219 and 263, by determining their vapour-pressures. This has been now experimentally carried out for radium emanation; the boiling-point under atmospheric pressure is 62°, or 211° absolute. The critical temperature

has also been observed; it is — 104·5°, or 377·5° abs. In figures 1 and 2 are shown the boiling-points and critical points, of argon, krypton and xenon plotted against molecular weights. The lines lie on the arc of a circle; and this arc, if prolonged, cuts the ordinate on which the boiling-point lies, at the point representing the atomic weight 176. The critical point also lies on a similar arc, and gives the same value for the atomic weight of the emanation. If, on the other hand, the atomic weight be taken as 219, that of the second element after xenon, the boiling-point would be 260° abs., 49 degrees higher; and the critical temperature, instead of 377·5°, would be 430° abs., no less than 53 degrees higher. Looking at the question from another point of view, the boiling and critical temperatures have been mapped on the assumption that the atomic weight is 219; it is evident that in no case could curves be drawn which with any probability would pass through these points.

Lastly, the critical pressures of argon, krypton and xenon also lie on the arc of a circle with much smaller radius than circles passing through the boiling and critical temperatures; this makes it more doubtful whether the position assigned to the emanation on the arc of this circle is justified; but if it be placed on the circle, the atomic weight is again indicated as 176. The volume of gas obtainable from unit volume of liquid has also been measured; but it is impossible to draw any useful deduction from this ratio; for, if the density of the gas be taken as 176/2, the liquid has a density which places a point on the nearly straight line joining the densities of liquid argon, krypton and xenon mapped against their atomic weights nearly on the 176 ordinate; if, however, the liquid be assumed to be derived from a gas of density 219/2, its density is proportionately higher, and it fits the curve at a point where the 219 ordinate intersects it.

Experimental results.

After a number of preliminary trials (of one of which an account has appeared in the Proceedings of the Chemical Society, 1909, p. 82), three completely successful experiments were made, in which different quantities of emanation yielded by a solution of radium bromide containing 0·2111 gram. of metallic radium, were accurately measured, and then compressed in a modified Andrews' apparatus; and their vapour-pressures measured at different temperatures. The volume of the liquid was also determined.

1. Quantity of radium employed. — The quantity of radium consisted of two lots of 50 mgrs. each, bought from Buchner & Co.,

and tested not only against eachother, but also against three different lots of bromide from the same source, all of which showed uniform γ-ray discharging power. This, of course, is no guarantee of purity; but as Professor Giesel informed me that they were all extracted at different times, the fact of uniformity is in itself a strong presumption that the specimens were of high purity. This evidence, it may be remarked, is the same in nature as that of the purity of any chemical compound. The fact that a specimen of sodium chloride is considered to be pure depends on the quantitative agreement of one or more of its properties with those of other specimens prepared under different conditions. The remainder of the radium bromide was the sample kindly lent by the Vienna Academy. For data regarding its quantity, see Sitzungsber. kaiserl. Akad. Wiss. in Wien, CXVII, July, 1908. The total quantity of radium bromide used in these experiments was 0·3942 gram. of $RdBr_2 . 2H_2O$; and the content of all in metallic radium (atomic weight = 226) was 0·2111 gram.

2. Method of collection. — The radium bromide contained in three bulbs in solution in water was in communication with a pump, by means of which the mixture of explosive gases could be withdrawn when required. After the curious change of rate of production of the explosive gases, described in a letter to „Nature" (Dec. 1908), of which a short account is given in the appendix to this paper, had ceased, the rate of evolution has remained quite constant at 25 ccs. in 7 days, measured at atmospheric temperature and pressure.

This gas was stored for about an hour in the collecting-tube, the interior of which was coated with fused potash. It was then transferred in portions to an explosion-burette, previously washed out with pure hydrogen, made from palladium-hydrogen: before each explosion, care was taken to draw the mercury past the stop-cock, so that no contact was possible between the exploding gas and the grease of the tap. This residue always consisted of hydrogen, and varied in amount; we are unable to ascribe any cause to the variation. The residue, which was usually about 0·2 ccs. in volume, was transferred to a small tube, also previously washed out with hydrogen, the interior of which was coated with caustic potash; the burette was washed out with about a cubic centimeter of pure hydrogen into this tube; and the small amount of gas was left standing for an hour or more, to guard against the possible presence of carbon dioxide.

If the emanation comes into contact with grease, it apparently dissolves, and pure hydrogen is continuously generated; this renders

it impossible to evacuate the apparatus perfectly; and it will be seen that the secret of success is due to the practical absence of „uncondensable“ gas. To avoid contact with grease, the apparatus shown in fig. 2 was employed. The cap *a*, ground to fit the constricted end of the inverted siphon *b*, was kept covered with mercury in the trough *c*; no grease was used, for the mercury itself made the joint a tight one. The reservoir *d* was lowered, so that the mercury stood at the level *e* in the vertical tube. Similarly the reservoir *f* was lowered, till the mercury stood at *g*, thus forming connection with the pump, when the tap *h* was opened. The tube *i* contained small lumps of quick-lime freshly made from calc-spar. After evacuation, the apparatus was heated several times with a Bunsen flame, till no further trace of gas could be extracted with the pump. In this way complete absence of absorbed gas on the interior walls of the tube was ensured, as well as on the lime in tube *i*. Hydrogen was then admitted through the inverted siphon *b*, by quickly removing the cap *a*, and at once depressing a small tube containing pure hydrogen over the inverted siphon. In a moment, the hydrogen enters, and the tube is removed, and the cap replaced. This hydrogen was left in the apparatus

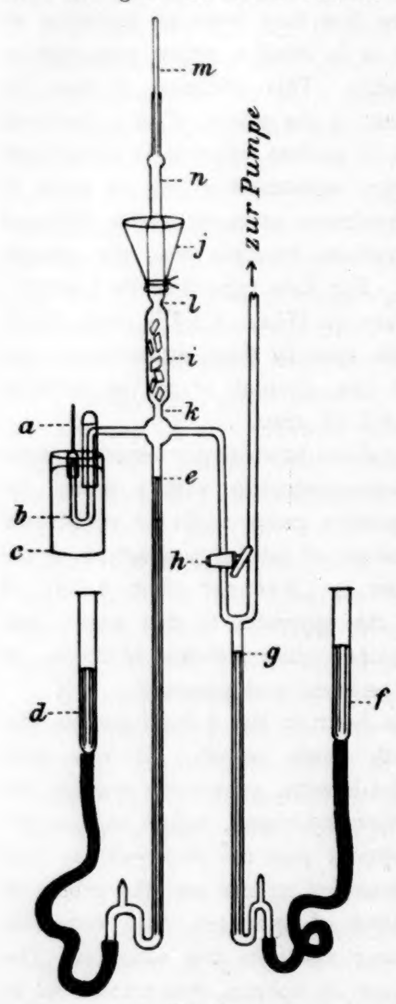


Fig. 2.

over night. Next morning, the apparatus was again pumped empty, and again heated until no trace of gas appeared in the fall-tube of the pump. Next, by raising the reservoir *f*, mercury passed the tap *h*, which was then closed. The emanation, mixed with hydrogen, was then admitted to the apparatus through the inverted siphon, and the cap replaced. The reservoir *d* was then raised till the mercury attained the level *k*;

the gas was left in contact with the lime for about an hour; it is absolutely necessary that it should be dry, else moisture is continuously decomposed, and it is impossible afterwards to evacuate the apparatus. At this stage, the lime was heated. The tube *j* was then cooled with liquid air, contained in a moist paper cone, so as to condense the emanation; this was complete in 20 minutes. Both reservoirs were then lowered; the tap *h* was opened, and the hydrogen was pumped off, until no trace of gas was visible in the capillary fall-tube of the pump. This fall-tube had a capacity of 2·3 cub. mms. per centimeter length, so that less than 0·0006 cub. mm. of gas could easily be detected at the top of the fall-tube. The mercury was then run up to *l*, and the liquid air in the paper cone, which needed constant removal during these operations, was allowed to evaporate; the cone was then removed. After the emanation had volatilised, the mercury was run up, and the emanation was driven into the fine capillary tube *m*. Its volume was at once measured against the scale shown in the figure, at atmospheric, and also under reduced pressure. The tube was then cut at *n*, after raising the mercury in the reservoir to that level; and the tube was transferred to the compression-apparatus, and compressed until liquid appeared. It was then jacketed at various temperatures, and the corresponding pressures were read.

3. Properties of the liquid emanation. — The liquid emanation is colourless and transparent like water, when seen by transmitted light; it itself is, however, phosphorescent, and shines with a colour varying with the nature of the glass forming the tube in which it is confined; it might be more correct to say that it causes the glass to phosphoresce. The colour varies from blue to lilac; in silica, it is blue; in lead-potash glass, blue-green; and in soda-glass, lilac; when compressed strongly in soda-glass, the colour reminds one of the cyanogen flame, at once bluish and pink. On cooling further, the liquid solidifies, and ceases to transmit light; on warming, it again becomes transparent. This gave a means of determining its melting-point, using a pentane thermometer, which registered correctly at ordinary temperature, and at the temperature of a pasty mixture of carbonic anhydride and alcohol (78·3: Travers, Experimental Study of Gases). The actual temperature at which the emanation melts is —71°.

4. Properties of the solid emanation. — On cooling further with alcohol cooled with liquid air, the colour of the phosphorescence changes. The solid glows with great brilliancy, like a small steel-blue arc-light. Further reduction of temperature changes the colour to yellow, and in

liquid air, it is brilliant orange-red; the colour-change takes place in inverse order on warming. The red phosphorescence disappears pretty sharply at — 118°. All these phenomena were observed with a microscope objective of about 25 mms. focal length.

5. Vapour-pressures of radium emanation. — The tube containing the liquid was calibrated in the following manner: — it was drawn from thermometer-tubing of regular bore; its diameter was about 1/20th mm. As it would have been impossible to weigh accurately the mercury which formed a short thread in the tube, the somewhat varying capacity of the narrow capillary was found by comparing the length of a thread at a number of points, by means of a travelling microscope. This thread was then sucked into the wider capillary of the thermometer-tube, and its length again determined. The volume of a known length of the thermometer-tube was determined by weighing the mercury which filled it.

The pressure was found to vary with the volume, even although liquid was present; this, as usual, was due to uncondensable gas. To estimate its volume, pressure readings were taken with different quantities of liquid in the tube, at a series of constant temperatures; and at the same time, measurements of the total volume of the gas and vapour were made. From these data, the pressure exerted by the uncondensable helium and hydrogen was calculated and subtracted in each case from the observed vapour-pressure.

The ratio between the absolute temperature observed at any pressure and that of mehyl-alcohol at the same pressure was calculated for all the observations, varying between — 10° and + 104·5°, the latter being the critical temperature. These ratios were then mapped against the absolute temperatures of methyl-alcohol, and gave a series of points through which a straight line could be drawn with small risk of error. From these observations, the vapour-pressure curve was calculated; and the divergence of each observation from the calculated temperature is given in the following table:

First Series.

Pressure mms.	Ratio found	Ratio smoothed	Temperature found ° abs.	Temperature smoothed ° abs
6224	1·478	1·492	273 °	270·4°
6303	1·479	1·488	273·2	271·5
6553	1·474	1·486	275·5	273·2
9524	1·444	1·461	291·3	287·9
14055	1·439	1·439	303·0	303·0
14458	1·437	1·431	304·4	305·7

Pressure mms.	Ratio found	Ratio smoothed	Temperature found ° abs.	Temperature smoothed ° abs.
17345	1·416	1·418	314·9	314·5
17480	1·417	1·417	315·6	315·5
17779	1·414	1·415	316·1	316·3
17961	1·412	1·414	316·8	318·2
18713	1·409	1·411	318·7	318·4
18826	1·406	1·411	319·6	318·4
19997	1·402	1·403	322·5	322·3
21056	1·396	1·401	325·9	324·6
23572	1·383	1·392	332·9	330·7
24392	1·380	1·389	334·7	332·6
24865	1·379	1·387	336·0	334·0
26074	1·371	1·385	340·0	336·5
28295	1·365	1·375	344·0	341·9
28739	1·361	1·373	346·0	343·0
33618	1·355	1·359	354·0	352·8
36561	1·347	1·349	359·2	360·8
38065	1·340	1·347	362·6	362·9
38607	1·341	1·345	363·0	361·9
39215	1·339	1·341	364·2	363·8
41084	1·335	1·339	367·5	366·4
46051	1·330	1·325	374·0	375·4
47053	1·329	1·324	375·0	376·5

Series II.

5031	1·504	1·505	263·0	262·9
5528	1·495	1·496	266·8	266·7
6078	1·497	1·491	269·0	270·2
6654	1·499	1·486	271·0	273·3
11671	1·461	1·444	293·8	297·3
11703	1·462	1·444	293·7	297·3
14123	1·440	1·435	303·0	304·4
15132	1·437	1·422	308·0	311·2
17263	1·424	1·417	313·0	314·5
20024	1·399	1·405	323·0	322·4
22460	1·396	1·396	328·0	328·0
23709	1·384	1·391	333·0	331·3
27164	1·381	1·378	339·0	339·6
42026	1·303	1·336	377·5	368·3

In drawing the straight lines from which the smoothed ratios and smoothed temperatures are deduced, equal weight has been given to each observation; thus, in each series, if the algebraic sum of the minus and plus quantities be divided by the number of observations, it will be found that the quotients cancel out. Thus although individual observations show considerable divergence from the smoothed values in

many cases, the calculated temperatures may be taken as accurate. The vapour-pressures of the emanation, calculated from the smoothed ratios, are given in the table which follows.

Vapour-pressures of radium emanation.

Press. mms.	Temp. ° abs.	Press. mms.	Temp. ° abs.	Press. mms.	Temp. ° abs.
500	202·6	5000	262·8	30000	346·0
800	212·4	10000	290·3	35000	349·0
1000	217·2	15000	307·6	40000	364·7
2000	234·5	20000	321·7	45000	372·9
4000	255·3	25000	334·5	47450	377·5 (Crit.)

Below 500 mms. pressure, the emanation is solid.

6. Volume of the emanation: — Three successful experiments were made; in the first of these, measurements made at atmospheric temperature and pressure gave for the emanation collected from 0·2111 gram of radium as bromide, during seven days, 0·0986 cub. mm., corrected to 0° and 760 mms. Measurements at 111·2 mms. and 16° gave 0·0882 cub. mm., corrected to 0° and 760 mms. The mean of these, 0·0934 cub. mm., was diminished by subtracting the volume of hydrogen and helium which it contained, viz., 0·0054 cub. mm.; the remainder is 0·0880. To that has to be added the volume of emanation pumped off, the quantity of which was estimated by the relative γ-ray activity of the two quantities; this was 0·0032 cub. mm.; the total is 0·0912 cub. mm.

The second experiment gave at atmospheric temperature and pressure a volume 0·1060 cub. mm.; at 135·4 mms., the volume was 0·1106 cub. mm.; the mean is 0·1083 cub. mm. Subtracting the volume of the uncondensable gas, 0·0054, the remainder is 0·1029 cub. mm.; and adding the volume pumped off, 0·0037, the total volume is 0·1066 cub. mm. at 0° and 760 mms. This was obtained from the same quantity of radium in 10 days.

In the third experiment, at atmospheric temperature and pressure, the corrected volume was 0·1271 cub. mm.; at 275 mms., the corrected volume was 0·1237 cub. mm., giving a mean volume of 0·1254 cub. mm., at 0° and 760 mms. The volume of impurity was 0·0083, and that of the emanation pumped off was 0·0064, making a final volume of 0·1235 cub. mm. This emanation had accumulated from the same quantity of radium in 23 days.

These results, calculated for the equilibrium quantity obtainable from 1 gram of radium metal are as follows: —

I.	0·604	cub. mm. at 0° and 760 mms.
II.	0·606	„ „ „ „ „ „
III.	0·594	„ „ „ „ „ „
Mean	0·601	„ „ „ „ „ „

This gives a half-life period for radium, on the two assumptions that the half-life period of the emanation is 3·86 days, and that the atom of radium, as well as that of the emanation is monatomic, of 1258 years.

Previous experiments by Cameron and Ramsay have shown larger volumes for the emanation; this is explainable by the fact that foreign gas remained mixed with the emanation; its presence has, as mentioned, been allowed for in the present research. The volume does not differ materially from the first observations of Ramsay and Soddy; but they, as well as Rutherford, neglected the original volume measured, in which foreign gas was undoubtedly present. It would appear that hydrogen and helium, in presence of the emanation, enter the walls of the tube; Mr. Usher, in this laboratory, has made quantitative observations on the point, which will be recorded later. The initial contraction of the gas, observed by Cameron and Ramsay, as well as by Ramsay and Soddy, and also by Rutherford, is undoubtedly due to this circumstance.

7. Volume of the liquid emanation. — The gaseous emanation, confined in the narrow capillary tube connected with the pressure-apparatus, was liquefied in each experiment, and the volume of the liquid was measured at atmospheric temperature; one observation only was made at about the boiling-point of the emanation; this is a difficult matter, owing to the freezing of the mercury at the low temperature. The length of column of the capillary tube occupied by liquid was measured with a reading microscope to the 500th of a millimeter, the volume of the conical end of the tube being estimated on the assumption that it was a perfect cone; little error is introduced by this assumption, as most of the liquid was in the cylindrical part of the tube. The results are stated in cubic millimeters of gas at 0° and 760 mms., yielded by 1 cubic millimeter of liquid.

1. 461; 2. 686; 3. 535; 4. 623; 5. 447; 6. 581 (near b. p. of emanation). The mean is 555. The actual volume measured was about 0·00025 cub. mm., and occupied about 0·24 mm. length of the tube. Of course it varied in different experiments; these figures are given only to show the magnitude of the quantities measured.

The density of the liquid can be calculated only by assuming the

density of the gas. If it be assumed that the atomic weight of the gas is 176, and the density 88, the density of the liquid becomes 4·6: the curve indicates that 4·8 would have been a more probable number. On the other hand, taking the atomic weight as 219, implying the density 109·5, the value would be 5·7: this number would equally well fit the curve. Until the actual density of the gas has been determined by weighing, it must be left doubtful which of these numbers is correct. But the strong presumption is in favour of the lower number.

We are well aware that the deduction drawn from these results, viz. that the emanation has the atomic weight 176, does not square with the theory advanced by Rutherford regarding the progressive degradation of radium. Perhaps non-radioactive substance is simultaneously produced, when the emanation escapes from radium. It is possible to speculate that instead of the equation:

$$\frac{Ra}{226} = \frac{He}{4} + \frac{Em.}{222} \quad \text{or} \quad \frac{Ra}{226} = \frac{2He}{8} + \frac{Em.}{218},$$

the change actually occurring would be:

$$\frac{Ra}{226} = \frac{He}{4} + \frac{X}{46} + \frac{Em.}{176} \quad \text{or} \quad \frac{Ra}{226} = \frac{2He}{8} + \frac{X}{42} + \frac{Em.}{176}.$$

Appendix.

In November, 1907, the Imperial Academy of Sciences of Vienna was so kind as to lend one of us a relatively large quantity of what professed to be radium bromide of approximate purity. This sample, as well as two others, was dissolved in water in three bulbs, all of which were sealed to a Töpler pump; and use was made continously of the emanation mixed with the decomposition-products of water. The total amount of radium, as metal, was 0·2111 gram; and it produced about 25 cubic centimeters of mixed oxygen and hydrogen every week. Much of the specimen from Vienna was insoluble in water; and it was found to consist largely of carbonate. On December 20th 1907, some hydrobromic acid was introduced into the bulb containing the large quantity of radium; the insoluble matter all dissolved with effervescence. For some months after this, bromine was evolved, and attacked the mercury of the pump; it ceased to appear in April, 1908. After that, the evolution of explosive gas was regular, until November, 1908. On November 11th, the normal amount of gas was produced; on that day, an apparatus, constructed of lead and paraffin, containing a mixture of mercuric chloride and ammonium oxalate, was placed by Dr.

Flaschner close to the „Vienna bulb". On November 18th, there was „remarkably little gas; about 10 ccs". On November 25th, there were „only a few ccs". Suspecting a stoppage in the tap, air was introduced into the pump; the tap and tubes were cleaned; but there was no sign of a stoppage. The apparatus was again pumped to a vacuum, and left. On November 30th, only half a cubic centimeter was collected; on December 7th, about the same quantity; and on the 14th and the 18th, no greater amount was collected. On that date, Dr. Flaschner removed his apparatus, and after some hours replaced it, refilled. The emanation was not drawn, after this, till January 11th — three weeks later. Eight cubic centimeters of explosive gas were collected. On that date, Dr. Flaschner finally removed his apparatus. On the 18th January, 1909, 25 ccs. of gas, the old amount, were pumped off; and since then, that volume has been collected weekly.

Experiments have, however, been made to try to reproduce the inhibiting conditions. First, the bulbs were surrounded by beakers containing the actinometric mixture employed by Dr. Flaschner; next each bulb was placed in a lead cup, more than one-eighth inch thick; third, the lead cups were paraffined in their interior, and filled with the solution already referred to; and last, the identical apparatus used by Dr. Flaschner, charged as in his experiments, was placed as nearly as possible as he had placed it. But all to no purpose: 25 cubic centimeters of explosive gas can be pumped off each week. We have failed to reproduce the conditions.

We are absolutely certain as regards the facts, and we are convinced that there has been no mistake. Something inhibited the action of the radium on water for a month and a half; whatever that was, it was coincident in time with the presence of an apparatus placed outside the bulbs; when that apparatus was removed, the inhibition ceased. It may be remarked that the whole apparatus is in a locked room, and had not been disturbed.

University College, May, 1909.

Dichte und Konstitution wässeriger Salzlösungen.

Von

Adolf Heydweiller.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Die elektrolytische Dissociationstheorie von Arrhenius hat in den 25 Jahren ihres Bestehens noch nichts von ihrer Frische und Fruchtbarkeit verloren. Insbesondere gestattet sie auch den Beziehungen zwischen den verschiedenen physikalischen Eigenschaften elektrolytischer Lösungen dadurch eine einfachere und übersichtliche Darstellung zu geben, dass man die Eigenschaften der Ionen von denen der undissociierten Moleküle trennt.

Zu diesem Zwecke muss die auf ein Mol oder g-Äquivalent bezogene Änderung der betreffenden Eigenschaft der Lösungsmittel durch die Auflösung des Elektrolyten dargestellt werden als Funktion des Dissociationsgrades und der Konzentration.

Ich habe kürzlich gezeigt[1], wie man auf diese Weise zu einer bedeutend vereinfachten Darstellung des Zusammenhanges zwischen der Dichte von wässerigen Salzlösungen und den Dichten ihrer Komponenten gelangt. Im folgenden sei noch etwas eingehender dargelegt, wie sich diese Beziehungen zur Entscheidung von Konstitutionsfragen der gelösten Körper heranziehen lassen.

2. Für eine grosse Anzahl von wässerigen Salzlösungen — sie seien als die normalen bezeichnet — besteht innerhalb gewisser, ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen (etwa 0·5 bis 5-norm.) zwischen dem äquivalenten Dichtezuwachs der Lösung gegen reines Wasser von gleicher Temperatur $\frac{s-1}{m}$ (s die Dichte der Lösung bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, m der Gehalt an g-Äquivalenten im Liter Lösung) und dem durch das Verhältnis der Äquivalentleitvermögen bei den Konzentrationen m und 0 dargestellten Dissociationsgrad $i = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ eine lineare Beziehung:

---

[1]) Verh. d. D. physik. Ges. **11**, 37 (1909).

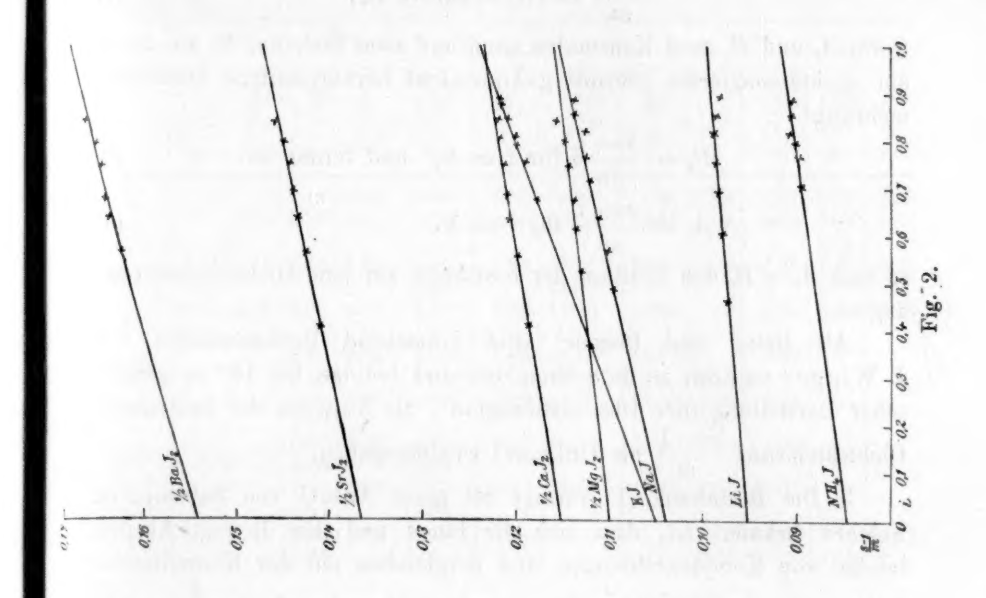

½ Ba J2
½ Sr J2
½ Ca J2
½ Mg J2
KJ
NaJ
LiJ
NH4 J
0,16
0,15
0,14
0,13
0,12
0,11
0,10
0,09
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0

Fig. 2.

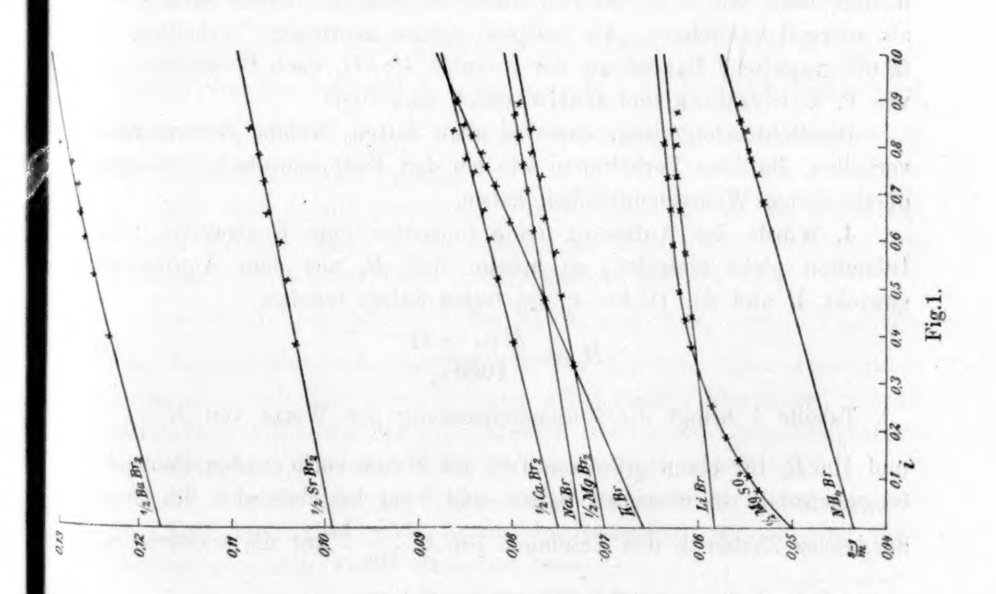

½ Ba Br2
½ Sr Br2
½ Ca Br2
Na Br
½ Mg Br2
K Br
Li Br
½ Mg SO4
NH4 Br
0,13
0,12
0,11
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0

Fig. 1.

$$\frac{s-1}{m} = (A_s - B_s)\, i + B_s, \tag{1}$$

worin A_s und B_s zwei Konstanten sind, und zwar bedeutet B_s die durch ein nichtdissociiertes gelöstes g-Äquivalent hervorgerufene Dichtevermehrung:

$$B_s = \frac{s-1}{m} \text{ für } i = 0, \quad \text{und ferner ist:} \tag{2}$$

$$A_s = \frac{s-1}{m} \text{ für } i = 1, \tag{3}$$

so dass $A_s - B_s$ den Einfluss der Ionisation auf jene Dichtevermehrung angibt.

Als Beleg und Beispiel sind vorstehend Beobachtungen von J. Wigger und mir an je 8 Bromiden und Jodiden bei 18° in graphischer Darstellung (der Dissociationsgrad i als Abszisse, die äquivalente Dichteänderung $\frac{s-1}{m}$ als Ordinate) wiedergegeben.

3. Die Beziehung (1) versagt bei einer Anzahl von Salzen, von welchen bekannt ist, dass sich die Ionen und ihre Beweglichkeiten infolge von Komplexbildungen und dergleichen mit der Konzentration ändern, so dass der Dissociationsgrad nicht mehr gleich $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ gesetzt werden darf, wie z. B. bei den Kadmiumsalzen[1]). Solche Salze seien als anormal bezeichnet. Als Beispiel solchen anormalen Verhaltens ist in die graphische Darstellung der Bromide $MgSO_4$ nach Beobachtungen von F. Kohlrausch und Hallwachs[2]) eingefügt.

Die Schlussfolgerung, dass bei allen Salzen, welche sich anormal verhalten, ähnliche Verhältnisse wie bei den Kadmiumsalzen vorliegen, dürfte einige Wahrscheinlichkeit haben.

4. Würde bei Auflösung ohne Ionisation eine Kontraktion oder Dilatation nicht eintreten, so müsste sich B_s aus dem Äquivalentgewicht M und der Dichte s_1 des festen Salzes ergeben:

$$B_s = \frac{M(s_1 - 1)}{1000\, s_1}. \tag{4}$$

Tabelle 1 bringt die Zusammenstellung der Werte von $M\frac{s_1 - 1}{10 s_1}$ und $100\, B_s$ für einen grösseren Teil des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials an normalen Salzen und zwar beziehen sich die obern der beiden Zahlen in den Kolumnen für $M\frac{s_1 - 1}{10 s_1}$ auf die wasserfreien,

[1]) Vgl. W. Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 543 ff. (1859).
[2]) Wied. Ann. **50**, 118 (1893); **53**, 14 (1894).

Tabelle 1.

	OH		*Cl*		*Br*		*J*		NO_3		$\frac{1}{2} SO_4$	
	$M\frac{s_1-1}{10s_1}$	$100\,B_s$	$M\frac{s_1-1}{10s_1}$	$100\,B_s$	$M\frac{s_1-1}{10s_1}$	$100\,B_s$	$M\frac{s_1-1}{10s_1}$	$100\,B_s$	$M\frac{s_1-1}{10s_1}$	$100\,B_s$	$M\frac{s_1-1}{10s^1}$	$100\,B_s$
NH_4			1·83	0·54	5·69	4·35	8·58	8·48	3·39	2·67	2·87	2·35
Li		1·86	2·17	2·02	6·19	5·85	10·10	9·54	4·02	3·43	3·02 3·28	4·32
Na	2·12 2·63	3·34	3·15	3·36	6·86 7·52	7·26	10·78 11·00	10·42	4·74	4·88	4·45 5·09	5·40
K	2·87 3·70	3·78	3·69	2·96	7·48	6·60	11·20	10·53	5·30	5·21	5·45	5·56
$\frac{1}{2}$ *Mg*			2·60 3·65	3·34	7·19[1] 6·85[1]	7·03	11·15[1] 10·96[1]	11·00	 4·06	4·97		
$\frac{1}{2}$ *Ca*			3·05 3·90	3·90	6·99	7·50	11·70	11·57	4·83 5·32	5·67		
$\frac{1}{2}$ *Sr*			5·32 6·50	6·26	9·42 10·20	9·94	13·19	13·68	6·89	7·66		
$\frac{1}{2}$ *Ba*			7·70 8·27	8·33	11·75 12·05	11·82	15·58	15·45	9·04	10·37		
$\frac{1}{2}$ *Cu*			4·52 5·11	5·86					 6·18	7·10	5·75 7·15	7·11

die untern auf die kristallwasserhaltigen festen Salze, soweit Beobachtungen darüber vorliegen. Man ersieht daraus, dass die Auflösung der ersteren zumeist mit einer Kontraktion verbunden ist $\left(B_s > M\frac{s_1-1}{1000 s_1}\right)$, während für die letzteren in den meisten Fällen der Unterschied zwischen B_s und $M\frac{s_1-1}{1000 s_1}$ nicht grösser ist, als ihn die Unsicherheit der Beobachtungsdaten bedingt.

Man darf daraus schliessen, dass in diesen Fällen die nichtdissociierten Moleküle auch in der Lösung das Kristallwasser binden, eine Annahme, die ja auch durch andere Gründe gestützt wird.

Die Werte von $M\frac{s_1-1}{10 s_1}$ für $MgBr_2$ und MgJ_2 sind in Ermangelung andrer Beobachtungsdaten aus den Kalium-, bzw. Ammoniumdoppelsalzen mit Kristallwasser unter der Annahme berechnet, dass die spezifischen Volumina der Komponenten sich in den Doppelsalzen einfach addieren. Wie man sieht, ist diese Annahme berechtigt.

Bei Ausdehnung und Verbesserung des noch unvollständigen und zum Teil auch unsicheren Beobachtungsmaterials werden sich diese Beziehungen noch weiter ausnutzen lassen.

5. Eine Anzahl von Salzen (namentlich von NH_4, *K*, *Li*) ergeben

[1]) Berechnet aus den Kalium- und Ammoniumdoppelsalzen.

nach Tabelle 1 bei der Auflösung ohne Ionisation eine beträchtliche Volumverminderung $\left(B_s < M\frac{s_1 - 1}{1000 s_1}\right)$. Das auffallendste Beispiel ist $NH_4Cl\left(100\,B_s = 0{\cdot}54,\ M\frac{s_1 - 1}{10 s_1} = 1{\cdot}83\right)$. Eine mögliche Deutung dieses Befundes wäre die, dass die nichtionisierten NH_4Cl-Moleküle in der Lösung zerfallen in NH_3 und HCl-Moleküle, die aber ebenfalls unzersetzt bleiben müssten, da sonst Anomalien der Leitfähigkeit zu bemerken wären. Eine weitere Untersuchung dieser Frage auch für andre hier in Betracht kommende Salze dürfte lohnend sein.

6. Auch für die anormalen Salze liegt der Wert $M\frac{s_1 - 1}{1000 s_1}$ meist in der Verlängerung der $\frac{s-1}{m}$ als Funktion von $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ darstellenden Kurve; so ist für das in Tafel 1 dargestellte Magnesiumsulfat (krist. mit $7\,H_2O$) $M\frac{s_1 - 1}{1000 s_1} = 0{\cdot}0499$. Würde man die zweite Konstante A_s der Beziehung (1) auch mit einiger Sicherheit bestimmen können, so würde diese zu einer Kenntnis der wahren Dissociation dieser anormalen Substanzen führen.

7. Der durch $A_s - B_s$ dargestellte und ganz oder teilweise auf Elektrostriktion zurückzuführende Einfluss der Ionisation auf die Dichte ist immer positiv, einer Dichtezunahme von 0·5 bis 3 % pro g-Äquivalent entsprechend. Sie scheint in einer gewissen Beziehung zur Ionenbeweglichkeit zu stehen, im allgemeinen nämlich mit zunehmender Ionenbeweglichkeit zu wachsen, wie aus den folgenden Tabelen 2 und 3 zu ersehen, die die Werte von $A_s - B_s$ neben den Ionenbeweglichkeiten einerseits für eine Reihe von Chloriden (u die Beweglichkeit des Kations) anderseits für eine Reihe von Kaliumsalzen (v die Beweg-

Tabelle 2. Chloride.

$-Cl$	u	$100\,(A_s - B_s)$
Li	33·4	0·60
Na	43·6	1·02
$^1/_2\,Mg$	46·0	1·06
$^1/_2\,Cu$	47·5	1·10
$^1/_2\,Sr$	51·7	1·10
$^1/_2\,Ca$	51·8	1·07
$^1/_2\,Ba$	55·5	1·29
NH_4	64·0	1·46
K	64·7	2·20
Rb	68	3·29
Cs	68	3·24

Tabelle 3. Kaliumsalze.

$K-$	v	$100\,(A_s - B_s)$
JO_3	33·9	0·92
$C_2H_3O_2$	35·0	0·99
F	46·6	1·22
ClO_3	55·0	1·21
NO_3	61·8	1·49
Cl	65·4	2·20
J	66·4	1·84
Br	67·6	2·28
$^1/_2\,SO_4$	68·4	2·38
$^1/_2\,CrO_4$	72	2·86
$^1/_2\,CO_3$	73(?)	2·74

lichkeit des Anions) bringen. In beiden ist die Reihenfolge für $A_s - B_s$ ungefähr die gleiche, wie für u, bzw. v.

So erweisen sich die Dichtebestimmungen im Zusammenhang mit dem elektrischen Leitvermögen an der Hand der Arrheniusschen Theorie als wertvolle Hilfsmittel zur Gewinnung eines Einblicks in die Konstitution der gelösten Körper. Ausgedehntere und genauere Bestimmungen werden über die hier berührten Fragen weiteren Aufschluss geben, und ihre Ausdehnung auf nichtwässerige Elektrolytlösungen erscheint lohnend.

Rostock, Physikal. Institut, Frühjahr 1909.

Physiologische Neutralsalzwirkungen.

Von

Rudolf Höber, Kiel.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Die Erscheinungen der „Neutralsalzwirkung“ sind, seit Svante Arrhenius ihnen vor etwa 25 Jahren sein Interesse zuwandte und ihnen den Namen gab, allmählich zu einem stetig an Bedeutung gewinnenden Faktor herangewachsen, mit welchem heute schon fast die gesamte physikalische Chemie zu rechnen hat. Auch wir Physiologen sind von Jahr zu Jahr mehr darauf hingewiesen worden, Neutralsalzwirkungen zu beachten, und in diesen Tagen des Zurückschauens mag es darum gerechtfertigt erscheinen, einen kurzen Überblick über das zu geben, was speziell von physiologischen Wirkungen der neutralen Alkalisalze und der organischen Neutralsalze vom Typus der Alkalisalze bisher aufgefunden wurde, um dem Vorhandenen dann einige neue Ergebnisse anzugliedern.

1. Neutralsalzwirkungen bei der Haemolyse.

a. Die Wirkung anorganischer Salze: Wenn man rote Blutkörperchen von einem Säugetier, etwa von einem Rind, längere Zeit in Lösungen von Alkalisalzen aufbewahrt, welche alle den gleichen osmotischen Druck und zwar ungefähr den Druck des Blutplasmas haben, so findet man, dass die Blutkörperchen in den einzelnen Lösungen nach verschieden langer Zeit ihren Farbstoff verlieren[1]). Vergleicht man z. B. die „haemolytische Kraft“ der Lösungen der Alkalichloride, so zeigt sich, dass die Haemolyse gewöhnlich zuerst in der Lösung von Kaliumchlorid beginnt, dann folgen der Reihe nach Rubidium- und Caesiumchlorid, und zuletzt tritt der Farbstoff in den Lösungen von Natrium- und Lithiumchlorid aus. Die Alkalikationen ordnen sich also nach absteigendem Haemolysiervermögen in die Reihenfolge:

---

[1]) **Höber**, Biochemische Zeitschrift **14**, 209 (1908).

$$K > Rb > Cs > Na, Li.$$

Vergleicht man in entsprechender Weise die Fähigkeiten von anorganischen Anionen, indem man die Blutkörperchen in lauter Lösungen mit gleichem Kation, aber wechselnden Anionen aufhebt, so erhält man als Abstufung der Anionenwirkungen die Reihe:

$$J > NO_3, Br > Cl > SO_4.$$

b. Die Wirkung organischer Neutralsalze: Die Alkalisalze, deren Einfluss auf die Haemolyse eben angegeben wurde, gehören zum Typus der starken Elektrolyte. Zu dem gleichen Typus gehören auch die Salze starker organischer Basen mit anorganischen Säuren, sowie einigermassen auch die entsprechenden Salze mittelstarker organischer Basen und die Alkalisalze der mittelstarken organischen Säuren. Demgemäss wurde auch die Neutralsalzwirkung einiger organischer Salze auf die Haemolyse untersucht.

Der Einfluss organischer Kationen wurde mit Hilfe der Chloride von Tetramethylammonium (M_4), Tetraäthylammonium (Ae_4), Neurin (*N*), Guanidin (*Guan*) und Piperidin (*Pip*) geprüft; ich fand im Vergleich zur Wirkung der Alkalikationen folgende Haemolysierfähigkeit:

$$Pip > Guan > K > Rb > Cs > N, Ae_4, M_4, Na, Li.$$

Zum Studium der Wirkung organischer Anionen wurden bisher die Lösungen der Natriumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure (*Bz*) und Salizylsäure (*Sal*) verglichen; ich erhielt als Gesamtanionenreihe die Reihenfolge:

$$Sal > Bz > J > Acet, Form > Cl > SO_4.$$

Um ein Bild vom Verlauf solch eines haemolytischen Versuchs zu geben, reproduziere ich in Kürze eine Protokoll. Es handelt sich um Blutkörperchen vom Rind, welche im Eisschrank in den verschiedenen Lösungen aufbewahrt wurden. Die Lösungen wurden täglich nach ihrer Farbe, welche sie nach dem Sedimentieren der Blutkörperchen zeigten, nebeneinander geordnet. Eine schwach gelbliche Farbe haben die Lösungen oft vom Versuchsbeginn an, offenbar dadurch, dass unvermeidlich sofort einige irgendwie geschädigte Körperchen ihren Farbstoff verlieren. Der Beginn einer reichlicheren Haemolyse macht sich erst durch das Auftreten eines rötlichen Tones im Gelb bemerkbar; der Zeitpunkt, in dem dies passiert, ist im Protokoll durch fette Kursivschrift markiert. Starke Haemolyse verursacht dann richtige Rotfärbun g deren Erscheinen ist durch einfachen Fettdruck markiert.

Versuchstag		Anionenreihenfolge
1.	10 St.	Sal, Acet > Form > *Bz*, *Cl* > *J*, SO_4
	3 „	***Sal*** > Acet > Form, *J* > ***Bz*** > *Cl*, SO_4
2.	10 „	***Sal*** > Acet, ***Bz*** > Form, *J* > *Cl* > SO_4
	5 „	**Sal** > **Bz** > *J* > Acet > Form > *Cl* > SO_4
3.	12 „	**Sal** > **Bz** > ***J*** > Acet > Form > *Cl* > SO_4
4.	12 „	**Sal** > **Bz** > **J** > Acet > Form > *Cl* > SO_4
5.	12 „	**Sal** > **Bz** > **J** > ***Acet, Form*** > *Cl* > SO_4
6.	12 „	**Sal** > **Bz** > **J** > **Form** > **Acet, Cl** > SO_4
7.	12 „	**Sal** > **Bz** > **J** > **Form** > **Acet, Cl** > SO_4

Resultat: Sal > *Bz* > *J* > Form > Acet, *Cl* > SO_4.

2. Neutralsalzwirkungen beim Flimmerepithel vom Frosch.

Der Einfluss der Alkalisalze auf den Schlag von Flimmerepithel ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, ich habe diesen Einfluss vor kurzem mit Frau M. Iwaschkiewitsch von neuem untersucht und bin zu Resultaten gekommen, welche nur zum Teil mit denjenigen der andern Autoren (Weinland, R. S. Lillie, S. S. Maxwell) übereinstimmen. Ich will jedoch auf diese Abweichungen nicht hier, sondern erst bei der ausführlicheren Mitteilung unsrer Ergebnisse näher eingehen.

Wir untersuchten Stückchen von Epithel aus der Mundhöhle vom Frosch; mehrere von einem Tier stammende Stückchen wurden in den Lösungen der verschiedenen Alkalisalze, welche in den meisten Versuchen mit einer 0·65 % igen Kochsalzlösung isotonisch waren, unterm Mikroskop mit einander verglichen. Es wurden dann alsbald Veränderungen im Flimmerschlag sichtbar, welche von Salz zu Salz verschieden waren. Es machte keine besonderen Schwierigkeiten, für die Wirkung der Anionen eine Reihe aufzustellen; denn die Salze der verschiedenen Anionen mit dem gleichen Kation beeinflussten die Tätigkeit des Epithels nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verschieden, indem das Schlagen nach verschieden langer Zeit aufhörte. Wir erhielten, mit den stärkstlähmenden Anionen angefangen, die Reihe:

$$J, Br > NO_3 > Cl, SO_4.$$

Die Reihe stimmt ziemlich genau mit der Reihe für die Anionenwirkung auf die Haemolyse überein (siehe S. 135).

Viel schwieriger ist es, sich ein Urteil über das Verhältnis der Kationen zu einander zu bilden, weil hier die alleinige Betrachtung der Schlagdauer kein genügendes Kennzeichen für die gegenseitige Abstufung bildet. Man kann nämlich bei einiger Übung zwei Typen des Erlöschens der Flimmerbewegung erkennen; der eine Typus kommt in den Lösungen von Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzen zutage, der

andre in den Lösungen der Natrium- und Lithiumsalze. Im ersten Falle sieht man, wie an den zahlreichen Flimmerzellen, welche im Mikroskop an einem Stück zu sehen sind, der Schlag der Wimpern von Anfang an allmählich langsamer und langsamer wird und dann schliesslich anhält, zuerst bei den Caesiumsalzen, dann bei den Rubidiumsalzen und dann auch bei den Kaliumsalzen. Ganz anders im zweiten Falle! Hier bleibt der Schlag zunächst eine Zeitlang gleichmässig lebhaft, diese Zeit ist länger bei den Natrium-, kürzer bei den Lithiumsalzen; dann hört mit einem Mal, ganz brüsk der Schlag auf, bei Lithiumsalzen überall, bei Natriumsalzen wenigstens an den meisten Stellen, und nur einige resistente Zellen oder kleine Zellkomplexe schlagen noch lange fort. Wollte man also die relative Kationenwirkung allein nach der Schlagdauer beurteilen, also nach dem Zeitpunkt, von dem ab auch die letzte Zelle ihre Tätigkeit eingestellt hat, so würde man ein ganz falsches Bild von der Kationenwirkung bekommen. Man sollte vielmehr die Summen der Flimmerarbeit aller Zellen eines Stückes in der Zeiteinheit und die Verkleinerung dieser Gesamtarbeit mit der Zeit messen, was leider bisher nicht gelingt; dann würde man ungefähr ein Bild von der Wirkung der Alkalikationen bekommen, wie es die Fig. 1 gibt, in welcher auf der Abzissenachse die Zeiten, auf der Ordinate die Gesamteffekte aufgetragen sind.

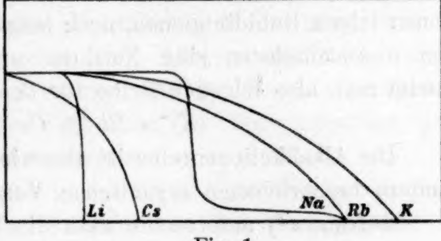


Fig. 1.

Man sieht, dass, der Konservierung der Schlagdauer nach, die Kationenwirkung durch die Reihenfolge: *Li* > *Cs* > *Na*, *Rb* > *K* repräsentiert würde. Diese Reihe wird man nunmehr aber nicht als sinngemäss anerkennen können. Will man eine Reihe aufstellen, so wird sie wohl am ersten zu lauten haben:

Li > *Cs* > *Na* > *Rb* > *K*.

Vergleicht man diese Reihe mit der Reihe für den Kationen-Einfluss auf die Haemolyse (siehe S. 135), so wird man finden, dass beide nur wenig verschieden sind.

Es ist aber sehr bemerkenswert, dass in bezug auf die relative Schädlichkeit für die beiden organischen Gebilde die Reihen einander entgegengesetzt laufen.

3. Wirkung der Neutralsalze auf die Erregbarkeit vom Froschmuskel.

a. Die Wirkung anorganischer Salze: Legt man frische, mit der grössten Schonung präparierte Froschmuskeln in Lösungen von Alkalisalzen, welche mit dem Muskelinhalt isotonisch sind, so findet man, dass die Muskeln in den einzelnen Lösungen nach verschieden langer Zeit ihre Erregbarkeit für Induktionströme einbüssen, wobei sie sich äusserlich gar nicht zu verändern brauchen.

Overton[1]) verglich sämtliche Alkaliionen miteinander, indem er die Lösungen der Salze mit gleichem Anion auf die Muskeln wirken liess, und stellte fest, dass Kaliumionen die Erregbarkeit am raschesten aufheben, ihnen folgen Rubidiumionen, noch langsamer lähmen Caesiumionen, und am unschädlichsten sind Natrium- und Lithiumionen. Kurz gesagt, findet man also folgende Reihe für den Einfluss der Alkalikationen:

$$K > Rb > Cs > Na, Li.$$

Die Alkalikationenreihe ist also wieder dieselbe, wie bei den beiden andern beschriebenen organischen Vorgängen.

Schwarz[2]) untersuchte dazu die Wirkung der Natriumsalze einer Anzahl von anorganischen Säuren und fand so eine Anionenreihe für den Einfluss auf die Erregbarkeit, welche lautet:

$$SO_4 > Cl > Br, NO_3 > J.$$

Auch hier ist die gegenseitige Stellung der Anionen wieder so, wie sie beim Einfluss auf Haemolyse und Flimmerschlag gefunden wurde; nur verläuft die Reihe in umgekehrter Richtung als in den andern zwei Fällen, am meisten schädigt nicht das Jodid, sondern das Sulfat.

b. Die Wirkung organischer Salze: Wie beim Studium der Haemolyse, so wurden auch bei der Untersuchung der Salzwirkung auf die Erregbarkeit einige starke organische Elektrolyte mit herangezogen. Der Einfluss von Kationen wurde von Waldenberg und mir[3]) mit Hilfe der Chloride oder Jodide der betreffenden Basen geprüft; ausser den früher (S. 135) aufgezählten Basen M_4, Ae_4, *N Guan* und *Pip* kamen noch zur Verwendung Tetrapropylammonium (Pr_4), Trimethylsulfinium (*Sulf*) und Tetramethylarsonium (*Ars*). Wir fanden, dass alle diese Kationen auf die Erregbarkeit ungefähr so, wie das Caesiumion wirken; wir erhielten also für den Einfluss der anorganischen und organischen Kationen die Gesamtreihe:

$$K > Rb > Cs, M_4, Ae_4, Pr_4, N, Sulf, Ars, Guan, Pip > Na, Li.$$

---

[1]) Pflügers Archiv für d. ges. Physiologie **105**, 176 (1904)

[2]) Pflügers Archiv **117**, 161 (1907).

[3]) Pflügers Archiv **126**, 331 (1909).

Vergleichen wir dies Ergebnis mit der entsprechenden Reihe bei der Haemolyse (S. 135), so begegnen wir zum ersten Mal einer auffallenden Disharmonie: die Blutkörperchen werden durch Piperidin und Guanidin stark geschädigt, während diese für die Muskeln verhältnismässig harmlos sind. Dies Abweichen der Reihen voneinander kam mir nicht ganz unerwartet, die Blutkörperchen haben schon mehrfach eine besondere Empfindlichkeit gegen stickstoffhaltige Basen aufgewiesen. So ist es durch die Untersuchungen von Gryns[1]) und Overton[2]) bekannt, dass Harnstoff viel leichter in die Blutkörperchen hineingeht als in Muskeln; für das verwandte Guanidin scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen. Ferner haben Gryns und besonders Hedin[3]) gezeigt, dass die Ammoniumsalze, die Salze aliphatischer Amine und Alkaloidsalze für Blutkörperchen recht giftig sind, während das nach Overtons Angaben[4]) für Muskeln viel weniger zutrifft. Eine befriedigende Erklärung für das verschiedene Verhalten von Blutkörperchen und Muskeln ist bis jetzt nicht gegeben worden.

Der Einfluss einiger organischer Anionen auf die Erregbarkeit ist, neben dem der anorganischen Anionen, von Schwarz geprüft; er stellte folgende Reihe auf: $Tartr, SO_4 > Acet > Cl > Br, NO_3 > J > SCN$. Ich habe neuerdings die Versuche durch Prüfung einiger weiterer organischer Salze ergänzt und bin so zu folgender Gesamtanionenreihe gekommen:

$$Tartr, SO_4 > Form, Acet, Prop > Cl > Br, NO_3 > J > SCN > \\ > Bz > Sal.$$

Ich muss aber bemerken, dass die Stellung von Benzoat und Salicylat am Ende der Reihe mir noch nicht vollkommen sicher erscheint, und zwar aus folgenden Gründen: Schwarz hat schon darauf hingewiesen, dass, wenn Jodide einerseits auf die Erregbarkeit einen besonders günstigen Einfluss haben, doch anderseits in den reinen isotonischen Lösungen von Jodiden die Erregbarkeit bald nach ihrer Steigerung sinkt und erlischt. Dies gilt in noch ausgesprochenerem Mass für Rhodanide; sie steigern, wie ich oft konstatiert habe, die Erregbarkeit sehr erheblich, aber die Erregbarkeit sinkt dann bald ganz rapide ab und ist manchmal früher als bei Acetatlösungen erloschen. In noch weiter gesteigertem Mass scheint dies nun für den Einfluss von Benzoat und Salicylat zu gelten. Die Erregbarkeit verschwindet manchmal selbst

[1]) Pflügers Archiv **63**, 86 (1896).
[2]) ebenda **105**, 176 (1905).
[3]) ebenda **68**, 229 (1897) und **70**, 525 (1898).
[4]) ebenda **92**, 115 (1902).

schneller als in Tartratlösungen, aber oft nicht, ohne dass dem raschen Abfall eine starke, kurz dauernde Erregbarkeitssteigerung voraufgeht. Ich gebe hierfür in der Fig. 2 ein Versuchsbeispiel; die Kurven sind so erhalten, dass als Abszissenwerte die Zeiten, als Ordinatenwerte die Rollenabstände des Induktoriums genommen wurden. Die Erregbarkeitssteigerung durch das Benzoat ist ersichtlich:

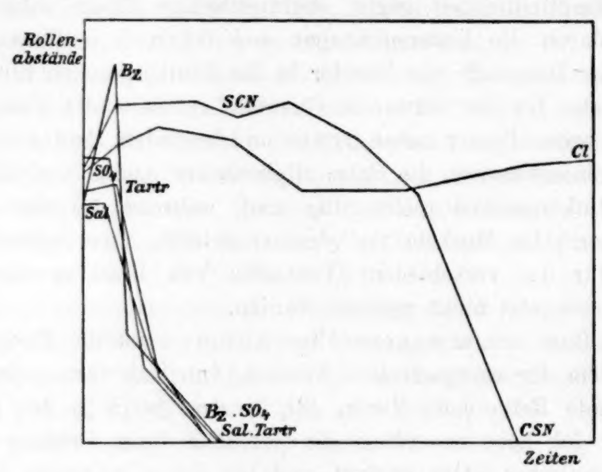


Fig. 2.

Immerhin habe ich den dem Erregbarkeitsabfall vorangehenden Anstieg nicht in jedem Fall finden können, und deshalb und aus einem weiteren Grund, welcher noch erwähnt werden wird, erscheint mir die aufgestellte Anionenreihe noch nicht ganz gesichert. Findet sie aber weiterhin Bestätigung, so stimmt sie im wesentlichen mit der für die Haemolyse geltenden, auf S. 135 mitgeteilten Reihe überein, in der Salicylat und Benzoat fraglos den Platz an einem Ende einnehmen.

4. Wirkung der Neutralsalze auf den Ruhestrom vom Froschmuskel.

a. Die Wirkung anorganischer Salze: Lässt man auf einen begrenzten Bezirk eines unversehrten Froschmuskels die mit dem Muskelplasma isotonische Lösung eines Alkalisalzes wirken und leitet von dem so behandelten Bezirk und von einer andern Muskelstelle mit unpolarisierbaren Elektroden ab, so findet man[1]), dass die Alkalisalze Ströme zur Entstehung bringen, deren E. K. allmählich bis zu einem Maximalwert ansteigt, welcher von Salz zu Salz verschieden gross ist; ferner kann auch die Stromrichtung je nach dem wirkenden Salz eine ver-

[1]) Höber, Pflügers Archiv **106**, 599 (1905).

schiedene sein. Bei den Chloriden der Alkalien verläuft das Anwachsen der E. K. etwa nach dem Typus der umstehenden Fig. 3, in welcher die Ordinatenwerte Millivolt, die Abszissenwerte Minuten bedeuten:

Für die Wirkung der Alkalikationen findet man also die Reihenfolge:

$$K > Rb > Cs > Na > Li.$$

Diese Reihe ist offenbar identisch mit der früher (S. 138) angegebenen Reihe für den Einfluss auf die Erregbarkeit, fast identisch auch mit den Reihen, welche S. 135 und S. 137 für den Einfluss auf die Haemolyse und auf den Flimmerschlag angegeben wurden. Die Übereinstimmung mit der Erregbarkeitsreihe ist insofern innerlich begründet, als die Ströme, welche der ruhende untätige Muskel zu entwickeln vermag, die sogenannten Ruheströme, in mehrfacher Beziehung mit dem auffälligsten Symptom des Erregtseins, den „Aktionsströmen", welche tätige Muskeln entwickeln, vergleichbar sind.

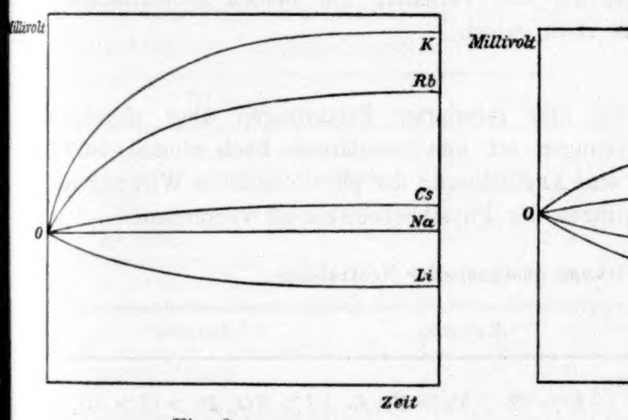


Fig. 3.

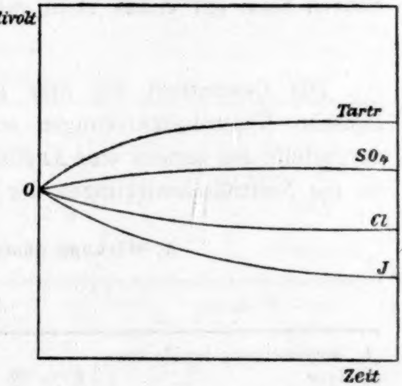


Fig. 4.

In analoger Weise, wie für die Kationen, kann man auch für die Anionen die gegenseitige Abstufung im Einfluss auf den Ruhestrom feststellen. So wirken z. B. verschiedene Lithiumsalze etwa in folgender Weise (Fig. 4):

Die Anionen bilden also die Reihe:

$$SO_4 > Cl > Br > NO_3,\ J.$$

Auch diese Reihe ist uns schon von den übrigen physiologischen Neutralsalzwirkungen her geläufig.

b. Die Wirkung organischer Salze: Waldenberg und ich verwendeten dieselben organischen Salze, die wir zur Untersuchung

des Kationeneinflusses auf die Erregbarkeit ausgewählt hatten, auch für Ruhestrommessungen. Wir erhielten die Reihe:

$K > Rb > Cs, M_4, Ae_4, Pr_4, N, Ars, Guan, Pip, Na, Li.$

Ein Parallelismus zwischen Ruhestrom und Erregbarkeit dokumentiert sich also auch hier wieder, wie bei den anorganischen Salzen.

Für den Einfluss der organischen Anionen fand ich die Reihe: $Tart > SO_4, Form, Acet, Prop, Butyr > Cl, Bz, Sal > J > SCN.$

Hier ist eine auffallende Abweichung der Reihe von den übrigen Anionenreihen zu konstatieren. Die beiden aromatischen Säureionen *Bz* und *Sal* sind neben *Na*-Ionen ziemlich von der gleichen elektrischen Indifferenz, wie *Cl*, während wir sie in ihrem Einfluss auf Haemolyse und Erregbarkeit am einen Ende der Reihe fanden. Es ist allerdings daran zu erinnern, dass auch die Stellung in der Wirkungsreihe für die Erregbarkeit nicht ganz gesichert erschien (siehe S. 140). Eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der beiden aromatischen Säuren kann ich bisher nicht geben.

Die Gesamtheit der hier referierten Erfahrungen über physiologische Neutralsalzwirkungen sei nun tabellarisch noch einmal kurz dargestellt, um danach eine Angliederung der physiologischen Wirkungen an die Neutralsalzwirkungen der Physikochemiker zu versuchen:

A. Wirkung anorganischer Neutralsalze.

Wirkung	Kationen	Anionen
1. Begünstigung der Haemolyse	$K > Rb > Cs > Na, Li$	$J > NO_3, Br > Cl > SO_4$
2. Verminderung der Flimmerarbeit	$Li > Cs > Na > Rb > K$	$J, Br > NO_3 > Cl, SO_4$
3. Herabsetzung der Muskelerregbarkeit	$K > Rb > Cs > Na, Li$	$SO_4 > Cl > Br, NO_3 > J$
4. Erzeugung eines Ruhestromes	$K > Rb > Cs > Na > Li$	$SO_4 > Cl > Br > NO_3, J$

B. Wirkung organischer und anorganischer Neutralsalze.

a. Kationen:

1. $\boldsymbol{Pip} > \boldsymbol{Guan} > K > Rb > Cs > N, Ae_4, M_4, Na, Li,$

3. $K > Rb > Cs, N, Pr_4, Ae_4, M_4, Ars, Guan, Pip > Na, Li,$

4. $K > Rb > Cs, N, Pr_4, Ae_4, M_4, Ars, Guan, Pip, Na, Li.$

b. Anionen:

1. *Sal* > *Bz* > *J* > *Acet*, *Form* > *Cl* > SO_4,

3. *Tartr*, SO_4 > *Form*, *Acet*, *Prop* > *Cl* > *Br*, NO_3 > *J* > *SCN* (> *Bz* > *Sal*),

4. *Tartr* > SO_4, *Form*, *Acet*, *Prop* > *Cl*, ***Bz***, ***Sal*** > *Br*, NO_3 > > *J* > *SCN*.

Ein Überblick über die Tabellen lehrt, dass fast durchweg in allen Reihen die Ionen die gleiche Stellung zueinander einnehmen; die zwei einzigen Stellen, wo das nicht zutrifft, sind durch fette Kursivschrift markiert. Sehr auffallend ist es, dass in manchen Fällen die Reihen im Verhältnis zu den andern Fällen den umgekehrten Verlauf nehmen.

Haben wir nun ein Recht, diese physiologischen Wirkungen mit den physikochemischen Neutralsalzwirkungen in Parallele zu stellen?

Vergleichen wir zuerst die betreffenden Anionenwirkungen miteinander!

In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl physikochemischer Anionenwirkungen zusammengestellt[1]):

Wirkung	Anionenreihe	Autor
Beschleunigung der Esterkatalyse	*Br* > *Cl* > SO_4	*Spohr*
Beschleunigung der Esterverseifung	SO_4 > *Acet* > *Cl* > *Br* > > NO_3 > *J*	*Arrhenius*, *Spohr*, *Höber*
Beschleunigung der Rohrzuckerinversion	*Br* > *Cl* > SO_4	*Spohr*
Beschleunigung der Diacetonalkoholumwandlung	SO_4 > *Cl* > NO_3	*Koelichen*
Hemmung der Eiweissfällung in neutraler Lösung	*SCN* > *J* > *Br*, NO_3 > *Cl* > *Acet* > SO_4, *Tartr*	*Hofmeister*, *Pauli*
Hemmung der Eiweissfällung in saurer Lösung	*Acet* > *Cl* > NO_3 > *Br* > > *J* > *SCN*	*Posternak*, *Pauli*
Hemmung der Lecithinfällung	*Sal*, *Bz* > *SCN* > *J* > *Br* > *Cl* > *Acet* > *Prop*, *Form* > SO_4	*Höber*
Entquellung von Gelatine	SO_4, *Tartr* > *Acet* > *Cl* > NO_3 > *Br* > *J* > *SCN* > *Bz*, *Sal*	*Hofmeister*, *Lewites*
Verminderung der Löslichkeit	SO_4 > *Cl* > NO_3, *Br* > *J*	*Euler*, *Rothmund*, *Biltz* u. a.
Verminderung der Kompressibilität	SO_4 > *Cl* > *Br* > NO_3, *J*	*Röntgen* u. *Schneider*
Vermehrung der inneren Reibung	SO_4 > *Cl* > *Br* > NO_3	*Sprung*, *Wagner* u. a.

Aus dieser Tabelle geht aufs deutlichste hervor, dass erstens die Anionen bei den physikochemischen Wirkungen dieselbe

[1]) Für Literaturangaben siehe: Höber, Physik. Chemie der Zelle und der Gewebe, 2. Aufl., Kap. 7, 1906 und Höber, Hofmeisters Beiträge **11**, 35 (1907).

Reihenfolge bilden, wie bei den physiologischen Wirkungen, und dass zweitens hier wie dort die Umkehrungen der Reihen vorkommen. Gerade so wie die analogen Vorgänge der Flimmerarbeit und der Muskelarbeit gegensinnig von den Anionen beeinflusst werden, gerade so gilt das für die analogen Vorgänge der Esterspaltung bei alkalischer und bei saurer Reaktion oder der Eiweissfällung bei alkalischer, bzw. neutraler und bei saurer Reaktion.

Gehen wir nun zu den Kationenwirkungen über! Von physikochemischer Seite wurde in der Hauptsache folgendes festgestellt:

Wirkung	Kationenreihe	Autor
Beschleunigung der Esterkatalyse	*Li* > *Na* > *K*, *Rb* > *Cs*	*Trey*, *Höber*
Beschleunigung der Esterverseifung	*Cs* > *Rb* > *K* > *Li*	*Höber*
Beschleunigung der Rohrzuckerinversion	*Li* > *Na* > *K*	*Spohr*, *Arrhenius*
Hemmung der Eiweissfällung in saurer Lösung	*Cs* > *Rb* > *K* > *Na* > *Li*	*Posternak*, *Höber*
Hemmung der Eiweissfällung in neutraler Lösung	*Li* > *Cs* > *Na* > *Rb* > *K*	*Höber*
Hemmung der Eiweissfällung in alkalischer Lösung	*Li* > *Na* > *K* > *Rb* > *Cs*	*Posternak*, *Höber*
Hemmung der Lecithinfällung	*K* > *Rb* > *Li* > *Cs* > *Na*	*Höber*
Verminderung der Löslichkeit	*Na* > *K* > *Rb* > *Li* > *Cs*	*Geffcken*, *Biltz*
Vermehrung der inneren Reibung	*Li* > *Na* > *K* > *Rb* > *Cs*	*Reyher*, *Wagner*, *Euler*

Wir finden also auch hier bei den Einflüssen auf die Esterzersetzung oder auf die Eiweissfällung Reihe und Gegenreihe vor, gerade so wie auch im Physiologischen die Gegenreihen in den Kationenwirkungen bei entsprechenden Vorgängen zu finden waren.

Weiter ist zu bemerken, dass die Kationen sich meistens nach der Reihe der Atomgewichte ordnen, dass dies aber doch nicht durchweg der Fall ist; bei der Eiweissfällung aus neutraler Lösung, bei der Lecithinfällung und bei der Löslichkeitsbeeinflussung sind andre Aufeinanderfolgen gefunden worden. In dieser Hinsicht bieten also die physikochemischen Kationenreihen eine geringere Übereinstimmung untereinander, als die physikochemischen Anionenreihen. Vergleichen wir nun diese Kationenfolgen mit den an den physiologischen Objekten aufgefundenen, so zeigt sich, dass bei diesen die Reihe der Atomgewichte garnicht vorkommt, und wir könnten zu dem Schluss gelangen, dass zwar physikochemische und physiologische Anionenwirkungen vergleichbar sind, dass aber die entsprechenden Kationenwirkungen gar nichts miteinander zu tun haben, wenn nicht die physiologische Kationenreihe doch auch in dem physikochemischen Prozess der Eiweissfällung aus neutraler Lösung und einigermassen in

dem der Lecithinfällung vorkäme; in diesen Fällen nimmt auch das Cäsium, so wie bei den physiologischen Einflüssen, seine Stellung beim Natrium und Lithium, statt beim Kalium und Rubidium ein. Dadurch wird nun erstens der Gedanke nahegelegt, die physiologischen Neutralsalzwirkungen speziell mit den physikochemischen Neutralsalzwirkungen auf kolloidale Systeme in Parallele zu stellen; zweitens erhebt sich die Frage, woher die abweichende Stellung des Caesiums eigentlich in diesen verschiedenen Fällen rührt. Diese Frage kann von einem allgemeinen Standpunkt aus heute wohl nicht beantwortet werden. Für die kolloidalen Systeme im besondern habe ich[1]) aber zeigen können, dass die Kationenreihe durch Änderung in der Reaktion der Systeme weitgehend variiert werden kann; bei saurer Reaktion lautet die Reihe so wie bei der Esterspaltung in Gegenwart von Säure: $Cs > Rb > K > Na > Li$, schwächt man die saure Reaktion sukzessive ab, so kommen andre Aufeinanderfolgen zum Vorschein, unter ihnen bei annähernd neutraler Reaktion die physiologische Kationenreihe, und geht man dann zu alkalischer Reaktion über, so bildet sich immer deutlicher die Gegenreihe: $Li > Na > K > Rb > Cs$ aus, die auch für die Esterspaltung bei alkalischer Reaktion gilt. Die physiologische Kationenreihe ist also eine „Übergangsreihe“ zwischen den einander entgegengerichteten Atomgewichtsreihen. Solche Übergangsreihen sind nun bisher allein bei den kolloidalen Systemen konstatiert worden. Dass sie auch sonst noch vorkommen, erscheint mir durchaus wahrscheinlich, wenn es auch noch nicht erwiesen ist; würde z. B. die Esterspaltung bei neutraler Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen, so würde man eine Kationenübergangsreihe gewiss auch hier finden. — Jedenfalls ist es aber bei dem gegenwärtigen Stand der Dinge das am nächsten Liegende, die physiologischen Neutralsalzwirkungen speziell an die Neutralsalzwirkungen auf die Kolloide anzugliedern, zumal da die Kolloide zu den stets vorhandenen und vorherrschenden Komponenten aller Organismen gehören. Auch andre Gründe liessen sich noch für die Kolloidbeziehung der Neutralsalze bei den Organismen anführen; darauf hier näher einzugehen, würde indessen zu weit führen. Es sollte hier ja auch nur gezeigt werden, inwiefern die theoretisch und praktisch wichtigen physikochemischen Erscheinungen, welche von Arrhenius mit dem Namen der Neutralsalzwirkungen belegt worden sind, für die Physiologie Bedeutung erlangt haben.

---

[1]) Hofmeisters Beiträge **11, 35** (1907).

Kiel, den 1. März 1909.

Ein Apparat zur Gipsprüfung.

Von

J. H. van 't Hoff.

(Mit 1 Figur im Text.)

Vor einigen Jahren wurde vom preussischen Handelsministerium, auf Anregung des Gipsvereines, eine Kommission eingesetzt zur Beratung über Fragen der technischen Gipsverwendung. Ich hatte das Vergnügen, hinzugezogen zu werden, konnte aber leider die zwei vorgenommenen Besichtigungen am Harz nicht mitmachen, das eine Mal wegen Vorträgen, die ich in Chicago abzuhalten hatte, das andre Mal wegen Eröffnung des meinen Namen tragenden Laboratoriums in Utrecht. Jedoch untersuchte ich einige der bei dieser Besichtigung gesammelten Proben des Klosterbaues in Walkenried und besuchte die grossen Gipswerke in Spremberg. An einer Kommissionssitzung konnte ich mich dann noch beteiligen und ein paar Vorschläge einbringen. Dann wurde ohne Rundfrage die Kommissionsarbeit eingestellt.

Ein nicht ganz freiwilliger Sanatoriumsaufenthalt am Südharz bot dann schöne Gelegenheit, mich nochmals in die Gipsfrage zu vertiefen; die Liegehalle bot ja den Ausblick nach Ellrich mit den fast gletscherweissen Gipsfelsen, weit genug, um den schönen Rauch der Werke unschädlich zu machen, nahe genug aber, um das Sprengen zu verfolgen. Ohne es zu wissen, hatte ich inzwischen ein Rundschreiben gezeichnet, das mir zugesandt wurde und mich aufforderte, zum jetzigen Jubiläum eine Kleinigkeit beizusteuern, und da fielen die früher unfruchtbar gebliebenen Vorschläge mir wieder ein, zugleich als schöne Gelegenheit, um die abgebrochene Laboratoriumstätigkeit wieder aufzunehmen, welche durch einen Besuch in Walkenried und den Ellricher Gipswerken eingeleitet wurde.

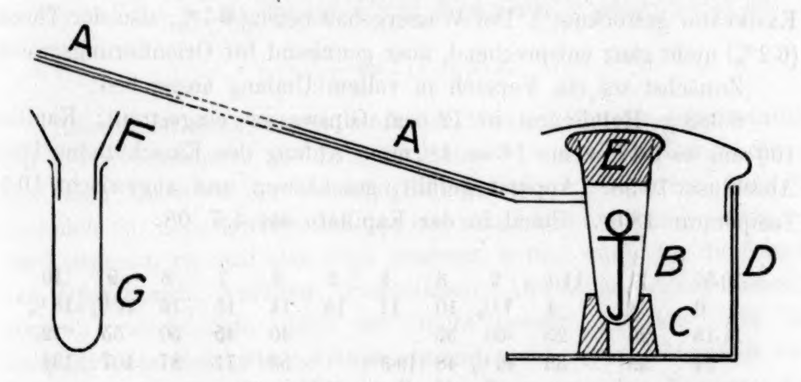
Als in der erwähnten Kommission die Frage der Gipsprüfung zur Sprache kam, wurde von mir die Volumenänderung beim Abbinden als eventuelles Merkmal vorgeschlagen, die gelegentlich zu andern Zwecken mit Herrn Just verfolgt wurde[1]). Diese Anregung fand bei einem der

[1]) Sitzungsber. der Königl. preuss. Akad. der Wiss. 1903, 249.

Kommissionsmitglieder insoweit Beifall, dass derselbe vorschlug, sich bei mir über das Verfahren durch eine dritte Person orientieren zu lassen. Auf diese Person wartete ich noch, als die Kommissionsarbeit abgeschlossen wurde.

Ich habe nunmehr versucht, dem früher zu wissenschaftlichen Zwecken verwendeten Dilatometer eine Form zu geben, welche sich für die Technik eignet, einfach und sicher in der Handhabung und genügend genau, und auch die Schwierigkeit gehoben, welche ohne weiteres der unregelmässige Gang der Volumenänderung beim Gipsabbinden mit sich bringt.

So entstand der in der Fig. abgebildete Apparat (etwa $^1/_4$ der wirklichen Grösse). Das konische Reservoir B kann etwa 10 g Gips fassen,



der durch einen Trichter F in in B befindliches Gipswasser eingestreut wird aus einem Probierrohr G, das die gewogene Menge enthält (und zur genauen Feststellung der eingestreuten Menge gefüllt und entleert gewogen werden kann). Das ganze Reservoir B ist im voraus mit Vaseline bekleidet, um den abgebundenen Gips entfernen zu können (wozu auch die konische Form dient) mittels eines umgebogenen Metalldrahtes, der in den Gipsbrei eingesteckt wird und denselben durch eine Metallplatte bedeckt; Draht und Platte sind vor jedem Versuch von hydratiertem Gips durch Waschen und Ausglühen zu befreien. A ist eine dickwandige Kapillare, an B durch ein innen weiteres Glasstück angeschmolzen, in dem ein Baumwollpfropfen als Filter dient, um etwaigen Gips in B zurückzuhalten. Letzteres wird mit Gipswasser angefüllt, durch den Stopfen E geschlossen, wobei das Gipswasser die Kapillare anfüllt. Eine federnde Einklemmung von Stahl D sichert den Verschluss; dabei wird B in die Bohrung eines Gummipfropfens C

eingedrückt. Nachdem A am Ende mit Löschpapier abgewischt ist, kann die Ablesung an der angeklebten Millimeterskala beginnen. Als Konstante des Apparates sind die Kapazität der Kapillare (durch Auswägung mit Quecksilber) und die Ausdehnung an der Skala pro Grad festzustellen. Temperaturschwankungen sind beim Versuch möglichst auszuschliessen und an einem beim Apparat befindlichen Thermometer abzulesen, um eventuell eine Korrektion anbringen zu können.

Da der Stuckgips des Handels Unregelmässigkeiten zeigte, die vorderhand den Einblick erschwerten, wurden einleitende Versuche mit dem künstlichen Halbhydrat $(CaSO_4)_2H_2O$ gemacht. Dasselbe wurde durch Erhitzen von präzipitiertem Gips mit Salpetersäure (s. G. 1·4) bei 50° während zwanzig Stunden erhalten, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet[1]). Der Wassergehalt betrug 6·7 %, also der Theorie (6·2 %) nicht ganz entsprechend, aber genügend für Orientierungszwecke.

Zunächst sei ein Versuch in vollem Umfang angegeben:

9·983 g Halbhydrat in 12 ccm Gipswasser eingestreut; Kapillare 100 mm = 0·111 ccm; 1° = 4 1/2 mm. Anfang des Einschüttelns 10·57, Abschluss 10·58. Apparat gefüllt, geschlossen und abgewischt 10·59, Temperatur 18·6°. Stand in der Kapillare am 4./7. 08:

10·59	11	11·1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	3	4	7 1/2	10	11	13	14	15	16	17 1/2	18 1/2
11·15	20	25	30	35			40	45	50	55	12
24	29	33	40 1/2	48 (19·3°)			58	71	87	107	134
12·5	10		15	20	Endstand 6./7. 08.						
170	218 (19·8°)		252	274			359 (für 18·6°).				

Es zeigt sich anfangs eine etwas schnellere Kontraktion (2 bis 3 mm pro Minute) als später (1 mm), was wohl dem Inlösunggehen des Halbhydrates in gesättigtem Gipswasser zuzuschreiben ist; extrapoliert wäre also der Stand beim Anfang 10·57 1/2 etwa — 5. Dann zeigt sich eine allmähliche Beschleunigung mit Maximalgeschwindigkeit zwischen 12·5 und 12·10 (beinahe 10 mm pro Minute).

Zur Feststellung der Gesamtkontraktion muss die abnormale Anfangsabnahme mit in Rechnung gezogen werden, weil schliesslich der mehrgelöste Gips sich wieder ausscheidet. Sie beträgt demnach 359 + 5 = 364, also 36·5 mm oder 0·04 ccm pro Gramm Halbhydrat, was mit dem berechneten Wert genügend stimmt:

---

[1]) Mit Armstrong, Sitzungsber. der Königl. preuss. Akad. der Wiss. 1900, 561.

	Mol.-Gew.	Spez. Gew.	Mol.-Vol.
$CaSO_4 . \frac{1}{2} H_2O$	145	2·69—2·75 (2·72)	53·3
$CaSO_4 . 2 H_2O$	172	2·32	74·1
$1\frac{1}{2} H_2O$	27	1	27

was für 1 g Halbhydrat 0·043 ccm entsprechen würde, während sich für reines Halbhydrat aus obigem 0·042 berechnet.

Was jedoch in dem betreffenden Versuch für den Hauptzweck besonders wichtig war, ist das Auftreten und der Zeitpunkt der Maximalgeschwindigkeit. Dieselbe fällt nämlich mit der Periode der halben Umwandlung zusammen. Bei derselben ist der Stand im Dilatometer $359 - \frac{364}{2} = 177$, welcher gerade zwischen 12·5 und 12·10 überschritten wurde. Theoretisch lässt sich das allerdings erwarten, unter Annahme, dass die Geschwindigkeit sowohl der vorhandenen Menge Halbhydrat $1 - x$, als der gebildeten Gipsmenge x proportional ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)x.$$

Hiermit ist nunmehr ein einfaches Merkmal für die Geschwindigkeit des Abbindens in der Zeit, die nötig ist zur halben Umwandlung, bzw. zum Eintreten der Maximalgeschwindigkeit gewonnen. Dieselbe lässt sich mit dem betreffenden Apparat sehr leicht bestimmen, wenn nur der Zeitpunkt, zu dem man Gips einstreut, notiert wird; für die folgenden Operationen, Anfüllen, Abschliessen, Abwischen, erste Beobachtungen, braucht man dann gar nicht besorgt zu sein; nur der Zeitpunkt des Geschwindigkeitsmaximums muss genau festgestellt werden. Derselbe liegt bei 12·7 nach der Bewegung des Meniskus und bei 12·5 nach der Gesamtkontraktion (mit Berücksichtigung der kleinen Temperaturkorrektion für 19·8° gegen 18·6° um 12·10). Nehmen wir also an, der Versuch begann um 10·57½, so sind zur halben Umwandlung 68½ Minuten nötig gewesen. Ein zweiter gab 68 bei 18·4°, ein dritter 67 Minuten bei 19·9°; diese Zeitdauer mag mit der Temperatur wohl etwas abnehmen.

Der Stuckgips verhielt sich durch die Grösse der Anfangskontraktion vom künstlichen Halbhydrat so verschieden, dass an Modifikationsdifferenz gedacht wurde, umso mehr, als Stuckgips ein kleineres spez. Gewicht zu zeigen schien. Dennoch findet keine gegenseitige Verwandlung (in Salpetersäure von 1·41) statt, und beide Abweichungen lassen sich dahin deuten, dass in Stuckgipskörnchen kapillare Zwischenräume vorhanden sind, die ganz gut vom Wasserverlust beim Kasen

des Gipses herrühren können; dieselben saugen sich beim Zusammenbringen mit Wasser teilweise voll und veranlassen die Anfangskontraktion, wozu sich dann noch das beim Halbhydrat erwähnte Auflösen als im gleichen Sinne wirkend gesellt. Hierzu kommt als verwickelndes Moment, dass die Gesamtkontraktion viel mehr Zeit in Anspruch nimmt als beim Halbhydrat, vielleicht wegen Vorhandenseins grösserer Körnchen, und so würden wohl ohne die Andeutung der Maximalgeschwindigkeit als Merkmal, die beim Halbhydrat gewonnen wurde, die Versuche mit Stuckgips erfolglos geblieben sein.

Auch hier möge ein Versuch in vollem Umfang zunächst folgen (der Gips enthielt 8·1% H_2O):

10·025 g Stuckgips in 10 ccm Gipswasser eingestreut; Kapillare 100 mm = 0·112 ccm; 1° = 5 mm. Anfang des Einstreuens 11·54, Abschluss 11·54½, Apparat gefüllt, geschlossen und abgewischt 10·55½, Temperatur 18·9°. Stand in der Kapillare am 10./7. 08:

10·55½	56	57	58	59	12	12·1	2	3		4	5
0	5	16	24	30	35	38½	42	46(19·8°)		48½	52
11·6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
54½	58	61	63	66	68	71	74	76	78	81	(19·8°)
11·17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
83	86	88	91½	94½	97	100	103½	106	109	113	116½
11·29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
120	123½	128	132½	137	142	146½	152	157	162	167	172
41	42	Endstand	11./7.	12./7.	14./7.	15./7.	16./7.	17./7.			
176½	180	für 18·9°	245	272	291	306½	311½	311½			

Die Anfangsgeschwindigkeit ist also mehr als 10 mm pro Minute, sinkt auf 2 mm und erreicht dann ein Maximum von 5½ mm. Der Zeitpunkt der Maximalgeschwindigkeit lässt sich wohl am sichersten feststellen, indem mit etwas grösseren Intervallen, etwa 5 Minuten, gerechnet wird; es ergibt sich dann von 12·34—39 25 mm, von 12·35—40 25½ und von 12·36—41 24½, also läge der Zeitpunkt bei 12·37½. Die Gesamtkontraktion lässt sich nicht so sicher benutzen, zeigt jedoch, dass auch hier die grösste Geschwindigkeit unweit der halben Umwandlung liegt Wird bis zum Anfang 11·54¼ extrapoliert, so ist wenigstens 11·1¼ = 14 dem Endstand 311½ beizufügen, und würde bei halber Umwandlung der Meniskus $311\frac{1}{2} - \frac{325\frac{1}{2}}{2} = 148\frac{1}{2}$ anweisen, entsprechend 12·34½. Die für halbe Umwandlung nötige Zeit wäre also 42 Minuten; ein zweiter Versuch gab 40 Minuten bei 21·5°, ein dritter 41 Minuten

Falls die Zeit bis zur Maximalgeschwindigkeit als Kriterium angewandt wird, sind die Versuche also überaus einfach und wenig zeit-

raubend, und allerhand wissenschaftliche Fragen, Einfluss von Temperatur, von negativen und positiven Katalysatoren, lassen sich leicht quantitativ beantworten; für die Praxis wäre noch nötig zu verfolgen, inwieweit hier ein Merkmal für die Gipsqualität vorliegt.

Besonders für Estrichgips, dessen langsames Abbinden die Zeitbeurteilung erschwert, dürfte die Verfolgung der Kontraktion ein geeignetes Merkmal zur Beurteilung sein. Der Verlauf ist hier nicht so unregelmässig wie beim Stuckgips, zumal durch Fehlen der grossen Anfangsgeschwindigkeit und der danach eintretenden Beschleunigung. Sogar zeigen die früher erwähnten Zahlen (Fussnote auf S. 146), dass beim damals untersuchten Estrichgips, nach Abschluss des ersten Tages, die umgewandelte Menge der vorhandenen Menge proportional ist:

$$-\frac{dx}{dt} = k\,(1-x), \quad \text{also} \quad -lx = kt.$$

Da die gesamte Niveauänderung im Dilatometer der vorhandenen Menge entspricht, entsteht:

$$l(N_1 - N_\infty) - l(N_2 - N_\infty) = k(t_2 - t_1),$$

was auch für gewöhnliche Logarithmen, nur mit anderm k-Wert gilt.

Aus den früheren Daten berechnet, ergibt sich $1000\,k$ für t in Stunden (bei 25°):

Zeit	Niveau	$1000\,k$	Zeit	Niveau	$1000\,k$
0	405	4	238	314	1
31	365	1·5	270	309	0·9
72	349	1·1	336	301	1·1
100	342	0·9	364	297	0·9
120	338	1·1	414	292	1
168	327	0·9	455	288	1·2
198	322	1·1	536	279	—
238	314		∞	243	

Also nach etwas mehr als 24 Stunden wird obiger Gleichung mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 0{\cdot}001$ Genüge geleistet. Die grosse Geschwindigkeit am ersten Tag rührt wohl von noch vorhandenem Halbhydrat her, da der betreffende Estrichgips 1·01 % Wasser enthielt.

Zur Beurteilung des Estrichgipses dürfte sich demnach auch der beschriebene Apparat eignen, falls die Gesamtkontraktion, nach früherem 0·054 ccm pro g gefunden, 0·057 berechnet, als Grundlage und k bestimmt wird. Allerdings kommt es beim langsamen Gang hier mehr auf die Temperaturkorrektion an, wobei eine vollständigere Füllung

des Apparates schon eine wesentliche Verbesserung wäre; bei der zulässigen Verdoppelung der Füllung werden die Korrektionen auf $^1/_4$ reduziert.

Ich benutze schliesslich diese Gelegenheit, um auf die Studien über Stuckgips, totgebrannten und Estrichgips von Prof. von Glasenapp[1]) einzugehen. Mit ihm bin ich ganz darin einverstanden, dass der von mir untersuchte Estrichgips keine hohe Brenntemperatur hatte, und also vielleicht nicht als Estrichgips zu bezeichnen sei; derselbe wurde mir aber als solcher (von den vereinigten Gipswerken Mundt) als „Normalgebrannter Estrichgips" geliefert, und findet oder fand also als Estrichgips weitgehende Verwendung, wie auch Herr von Glasenapp S. 19 erwähnt. Dass von andrer Seite unter gleichem Namen Produkte viel höherer Brenntemperaturen in den Handel gebracht werden, hat auch mich meine persönliche Erfahrung gelehrt; welcher von diesen beiden sich in der Praxis am besten bewährt und also als der Estrichgips zu betrachten ist, weiss ich nicht, aber ich habe nichts gegen letzteren als solchen. Ein bei höherer Temperatur gebrannter Estrich (von Euling und Mack in Ellrich) war von dem früher bezogenen ganz verschieden, indem derselbe wasserfrei war (0·2% gegen früher 1·01%), mehr als 3% Kalk enthielt und viel langsamer Wasser aufnahm.

[1]) Berlin 1908. Verlag der Tonindustrie-Zeitung.

Wilmersdorf bei Berlin, 1. Septr. 1908.

Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

Von

Bror Holmberg.

Die ersten Versuche, die Stärke der Kakodylsäure als Säure zu bestimmen, wurden von H. Imbert[1]) gemacht. Er zeigte nämlich, dass sie sich mit Phenolphtalein als Indikator alkalimetrisch scharf titrieren lässt, gegen Methylorange aber völlig neutral ist. Ihre elektrolytische Dissociation dürfte also etwa so gross wie die primäre der Kohlensäure sein. Imbert bestimmte auch die Neutralisationswärme der Kakodylsäure, welche er sehr klein fand. Vier Jahre später bestimmte J. v. Zawidzki[2]) das elektrische Leitvermögen sowohl von Natrium- und Baryumsalzen der Säure als von der Säure selbst und berechnete daraus den Grenzwert für das Leitvermögen der Säure zu $\mu_\infty = 354{\cdot}5$ (in Quecksilbereinheiten) und die Ostwaldsche Affinitätskonstante $k = 4{\cdot}2 . 10^{-7}$. Aus einigen — später als falsch erwiesenen — Betrachtungen zog Zawidzki weiter den Schluss, dass die Kakodylsäure auch als Base sollte fungieren können. Ihre Basekonstante berechnete er aus den Leitvermögen wässeriger Lösungen von Kakodylsäure und äquivalenten Mengen Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure zu $\frac{k_b}{k_w} = 34$ (k_b ist die Basekonstante der Kakodylsäure und k_w das Ionenprodukt des Wassers). A. Hantzsch[3]) berichtigte dann mehrere von Zawidzki begangene Irrtümer und zeigte u. a., dass die Hydrolyse des Natriumkakodylates völlig normal ist. Er bezweifelte übrigens die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und versuchte, die Existenz von Verbindungen wie $(CH_3)_2 AsOCl, H_2O)$ oder $(CH_3)_2 AsO_2 H_2 Cl)$ und die Abnahme in das Leitvermögen der Chlorwasserstoff- und der Salpetersäure bei Zusatz von Kakodylsäure durch die Annahme zu erklären, dass die Säureadditionsprodukte nicht normale Salze, sondern Komplexverbindungen sind. Auch P. Th. Muller et Ed. Bauer[4]) und andre

[1]) Compt. rend. **129,** 1244 (1899).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 3325 (1903); **37,** 153 (1904); **37,** 2289 (1904).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 1076 und 2705 (1904).

[4]) Compt. rend. **138,** 1099 (1904).

Forscher meinen, das die Kakodylsäure eine völlig normale, wenn auch sehr schwache Säure ist. J. Johnston[1]) zeigte dagegen, dass, wenn das Leitvermögen der Kakodylsäure genau bestimmt wird, man gar keine Affinitätskonstante erhält, wenn man sie als eine gewöhnliche einbasische Säure behandelt. Setzt man aber voraus, dass sie amphoter ist, stimmen die mit den Werten $\frac{k_b}{k_w} = 32$ und $k_s = 6{\cdot}4 . 10^{-7}$ berechneten Leitfähigkeiten mit den gefundenen sehr gut überein. Hier ist die Säurekonstante k_s allerdings nur herausprobiert, weiter sind $\frac{k_b}{k_w}$ und die Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylsäureanions aus Zawidzkis (gemäss seiner eigenen Aussage[2]) nicht allzu exakten) Messungen nach Anbringen von kleinen Korrekturen genommen, und die Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylsäurekations $(CH_3)_2AsO^{\cdot}$ oder $(CH_3)_2AsO_2H_2^{\cdot}$ wurde sogar nur geschätzt, da sie der direkten Messung nicht zugänglich ist. Es ist also beinahe alles in Johnstons Rechnungen geschätzt, und auf die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Leitfähigkeiten ist wohl somit nicht zu viel Wert zu legen.

Es schien mir daher wünschenswert, die schon bei andern amphoteren Elektrolyten[3]) mit gutem Erfolg benutzte Diazoessigestermethode von G. Bredig und W. Fraenkel[4]) auch hier zu verwenden, um die Frage nach dem amphoteren Charakter der Kakodylsäure endgültig zu entscheiden. Durch Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration in Lösungen von Kakodylsäure und Pikrinsäure oder Salpetersäure bestimmte ich die Hydrolyse des pikrinsauren, bzw. salpetersauren Kakodylsäure-„Salzes", und fand dadurch, dass Salzbildung in gewissem Grade tatsächlich stattfindet. Aus der Hydrolyse berechnete ich die Basekonstante zu $k_b = 51 . k_w$, welche ja leidlich mit der von Zawidzki gefundenen übereinstimmt. Da also die elektrische und die von dieser völlig unabhängige katalytische Methode dasselbe Resultat gegeben haben, und dies zumal bei so verschiedenen Säuren wie Chlorwasserstoff-, Pikrin- und Salpetersäure, darf man nicht mehr Komplexbildung annehmen, sondern die Kakodylsäure muss als schwach basische Substanz angesehen werden.

Für die Versuche verwendete ich möglichst reines Wasser, sp.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3625 (1904).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 154 (1904).
[3]) B. Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 726 (1908).
[4]) Z. f. Elektroch. **11**, 525 (1905). — Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 202 (1907).

Leitvermögen bei der Versuchstemperatur ($+25^0$) $1{\cdot}4 - 1{\cdot}5 \, . \, 10^{-6}$, frisch destillierten Diazoessigester und reine, aus absolutem Alkohol umkristallisierte Kakodylsäure.

0·3847 g Kakodylsäure verbrauchten zum Neutralisieren (Phenolphtalein als Indikator) 31·57 ccm 0·08813-norm. Natronlauge.

Äquiv.-Gew. berechnet 138·1 — gefunden 138·3.

In den Tabellen bedeuten: a die in einem Versuche entwickelte Gesamtmenge Stickstoff, x die nach der Zeit t (in Minuten) entwickelte Menge und C die Geschwindigkeitskonstante der Diazoessigesterzersetzung. Also:

$$C = \frac{1}{0{\cdot}4343\,t} \log \frac{a}{a-x},$$

welche nach Fraenkel gemäss der Gleichung $C = 38{\cdot}5\,[H^{\cdot}]$ die Wasserstoffionkonzentration direkt gibt. Bezeichnungen und Rechnungen im übrigen sind ohne weiteres verständlich.

Tabelle 1.

Kakodylsäure 0·000973 Mol im Liter
Pikrinsäure 0·000973 „ „ „
$a = 40{\cdot}77$ ccm

t	$a-x$	C
3	36·62	0·0358
6	32·92	356
10	28·68	352
15	24·02	353
21	19·27	357
28	15·05	356
37	10·90	357
50	6·88	356
		$C = 0{\cdot}0356$

Tabelle 2.

Kakodylsäure 0·00585 Mol im Liter
Pikrinsäure 0·000973 „ „ „
$a = 40{\cdot}62$ ccm

t	$a-x$	C
3	37·15	0·0298
6	33·85	304
10	29·99	303
16	24·84	307
23	20·16	305
31	15·90	303
40	12·14	302
53	8·34	299
		$C = 0{\cdot}0303$

Tabelle 3.

Kakodylsäure 0·00324 Mol im Liter
Pikrinsäure 0·00162 „ „ „
$a = 33{\cdot}04$ ccm

t	$a-x$	C
3	28·09	0·0541
6	23·90	540
9	20·26	543
13	16·26	545
19	11·70	546
26	7·94	548
		$C = 0{\cdot}0544$

Tabelle 4.

Kakodylsäure 0·00486 Mol im Liter
Salpetersäure 0·00162 „ „ „
$a = 37{\cdot}08$ ccm

t	$a=x$	C
3	32·00	0·0491
6	27·61	491
10	22·61	395
14	18·64	491
19	14·63	490
25	10·88	490
35	6·66	491
		$C = 0{\cdot}0491$

Hieraus ergibt sich:

Tabelle 5.

$[(CH_3)_2AsO_2H]$	$[C_6H_2(NO_2)_3OH]$	C	$[H^{\cdot}]\,.\,10^4$	Hydrolysegrad	k_b/k_w
0·000973	0·000973	0·0356	9·25	0·951	56
0·00585	0·000973	0·0303	7·87	0·809	42
0·00324	0·00162	0·0544	14·13	0·872	48
	$[HNO_3]$				
0·00486	0·00162	0·0491	12·75	0·787	60

$k_b = 51\,.\,k_w = 5{\cdot}6\,.\,10^{-13}$.

Die Übereinstimmung zwischen den erhaltenen k_b-Werten ist freilich nicht sehr schön, aber jedenfalls so gut, als man erwarten darf, weil es notwendig war, bei den grössten möglichen Verdünnungen zu arbeiten, damit die Wasserstoffionkonzentration und deswegen die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung nicht unhandlich gross wurde.

Ich versuchte dann auch nach derselben Methode die Wasserstoffionkonzentration in reinen Lösungen von Kakodylsäure in Wasser direkt zu bestimmen. Hier stiess ich auf die entgegengesetzte Schwierigkeit, indem ich mit möglichst konzentrierten Lösungen arbeiten musste, um eine messbare Wasserstoffionkonzentration in ihnen zu haben. Die Kakodylsäure wurde daher für jeden Versuch in das Fallröhrchen abgewogen und dann in fester Form zu der Diazoessigesterlösung gegeben. Da sie sehr leichtlöslich ist, entstand hierdurch keine Ungelegenheit für die Messungen. — Die nach der bekannten Bredig-Walkerschen[1]) Theorie für amphotere Elektrolyten aus $k_b/k_w = 51$ und den gefundenen Wasserstoffionkonzentrationen berechnete Säurekonstante $k_s = 7{\cdot}5\,.\,10^{-7}$ stimmt ja ziemlich gut mit Johnstons $k_s = 6{\cdot}4\,.\,10^{-7}$ überein. Berechnet man aus den Konstanten $k_b = 51\,.\,k_w$ und $k_s = 7{\cdot}5\,.\,10^{-7}$ die Wasserstoffionkonzentrationen zurück, ist ja die Übereinstimmung zwischen $[H^{\cdot}]_{\text{ber.}}$ und $[H^{\cdot}]_{\text{gef.}}$ sehr gut. Daraus zeigt es sich übrigens auch, dass ein kleiner Fehler in $[H^{\cdot}]$ einen grossen in k_s zur Folge hat.

Tabelle 6.

Kakodylsäure 0·0689 Mol im Liter.

$a = 44{\cdot}72$ ccm

t	$a-x$	C	t	$a-x$	C
23	40·78	0·00401	177	22·14	396
45	37·32	402	219	18·82	395
76	32·99	400	284	14·62	394
106	29·27	400			$C = 0{\cdot}00399$
137	25·87	400			

[1]) G. Bredig, Z. f. Elektroch. **6**, 34 (1899); **10**, 245 (1904). — Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4140 (1904). — J. Walker, Zeitschr f. physik. Chemie **49**, 82 (1904) und **51**, 706 (1905). — B. Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 726 (1908).

Tabelle 7.

Kakodylsäure 0·1035 Mol im Liter

$a = 42{\cdot}65$ ccm

t	$a-x$	C
24	38·53	0·00423
48	34·75	427
79	30·33	432
113	26·12	434
149	22·38	433
194	18·36	434
253	14·23	434
326	10·42	432
		$C = 0{\cdot}00431$

Tabelle 8.

Kakodylsäure 0·1190 Mol im Liter

$a = 43{\cdot}19$ ccm

t	$a-x$	C
24	38·91	0·00435
48	35·05	435
77	30·87	436
108	26·90	438
144	22·93	440
187	18·93	441
240	14·98	441
326	10·19	443
		$C = 0{\cdot}00439$

Tabelle 9.

$[(CH_3)_2AsO_2H]$	$[H^{\cdot}]_{\text{gef.}} \cdot 10^4$	$k_s \cdot 10^7$	$[H^{\cdot}]_{\text{ber.}} \cdot 10^4$
0·0689	1·04	7·1	1·07
0·1035	1·12	7·6	1·11
0·1190	1·14	7·7	1·12
		$k_s = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	

Die Untersuchung hat also ergeben, dass die Kakodylsäure amphoter ist und dass ihre Dissociationskonstanten etwa $k_b = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ und $k_s = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ sind.

Lund, Universitätslaboratorium, Februar 1909.

Zur Theorie der Lösungen.

Von

A. A. Jakowkin.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Die Frage über die Natur der Lösungen trat in der Chemie zum ersten Male in der Übergangszeit auf, als die alten alchemistischen Anschauungen allmählich von der neuen, wissenschaftlichen Chemie verdrängt wurden. Bis zu Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts wurde zwischen den beiden Klassen der chemischen Verbindungen, den bestimmten und unbestimmten (von konstanter und unkonstanter Zusammensetzung) kein Unterschied gemacht, wie wir es jetzt zu tun pflegen, infolgedessen die Lösungen zu der Zeit aus dem System der chemischen Verbindungen auch nicht ausgeschlossen wurden. Denn in der Tat weisen die Lösungen, ganz ebenso wie die chemischen Verbindungen von konstanter Zusammensetzung, dieselbe chemische Wahlverwandtschaft auf: gleichwie das Waldgas von van Helmont (gas sylvestre — Kohlensäure) mit Alkalien in Verbindung tritt, von Schwefelsäure aber nicht absorbiert wird, ebenso lösen sich gewöhnliches Kochsalz oder Soda leicht in Wasser auf, sind aber unlöslich in Alkohol.

Ende des 18. Jahrhunderts führte der allbekannte Streit zwischen Proust und Berthollet zur Feststellung des Begriffes der bestimmten chemischen Verbindungen (Verbindungen von konstanter Zusammensetzung, chemisch reiner Stoffe) — der Verbindungen, welche konstante Eigenschaften und eine konstante Zusammensetzung haben. Dessen ungeachtet wurden aber auch die älteren Anschauungen über die Natur der Lösungen noch beibehalten, denn im Jahre 1803 schrieb Berthollet[1]):

„Eine Lösung ist eine wahre chemische Verbindung; der einzige Unterschied zwischen ihnen hängt von dem Gesichtspunkte ab, von dem aus man dieselben betrachtet: in den Lösungen wird hauptsächlich

---

[1]) Berthollet, Essai de statique chimique, Paris, 1803, pp. 59, 60.

die Beweglichkeit (liquidité) beachtet, welche der feste Körper annimmt, und insbesondere die Homogenität aller Teile der zusammengesetzten Flüssigkeit; dasselbe kann man auch von der gasförmigen Lösung sagen. In den Verbindungen berücksichtigt man ihre andern Eigenschaften, welche durch Vereinigung der Bestandteile entstehen, im Vergleich mit denen, welche die ursprünglichen Körper haben. In den meisten Fällen übrigens entsteht eine Lösung durch Bildung einer wenig beständigen Verbindung, welche die charakteristischen Eigenschaften des gelösten Stoffes behält."

Da aber in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Forschungen im Gebiete der bestimmten chemischen Verbindungen beinahe ausschliesslich das Interesse der Chemiker in Anspruch nahmen, gerieten die Ideen von Berthollet über die Natur der Lösungen und über die chemischen Wirkungen bei der Bildung unbestimmter chemischer Verbindungen in Vergessenheit. Im Jahre 1867 übertrug Dossios[1]), von den kinetischen Vorstellungen von Clausius über die Natur der Materie in ihren verschiedenen Aggregatzuständen ausgehend, dieselben in ihrem vollem Umfange auf die Lösungen über. Mit Dossios nehmen die mechanischen Anschauungen über die Natur der Lösungen, welche beinahe bis zur letzten Zeit in der Chemie am meisten vertreten waren, ihren Anfang. Diese Ansichten fanden in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts in der von den grossen Meistern der Wissenschaft van 't Hoff und Arrhenius ausgearbeiteten Lehre über die Identität der Grundgesetze der Stoffe im Gaszustande und im Zustande der Lösung eine wichtige Bestätigung. Die Bearbeitung vom Standpunkte der Thermodynamik des experimentellen Materials über die Verminderung des Dampfdruckes, Erhöhung der Siedetemperatur und Erniedrigung des Gefrierpunktes verschiedener Lösungsmittel mit verschiedenen gelösten Stoffen, sowie auch andre Überlegungen führten van t' Hoff zu dem Ergebnisse, dass gelöste Stoffe in verdünnten Lösungen in bezug auf Temperatur, Druck und Volumen (oder dessen reziproken Wert — die Konzentration) denselben einfachen Gesetzen folgen, wie die Stoffe, welche sich im Gaszustande befinden. Die Begriffe der Temperatur und des Volumens erweisen sich folglich für Stoffe im Zustande der Lösung und im Gaszustande als identisch. Unverständlich erscheint es nun auf den ersten Blick, auf welche Weise gelöste Stoffe einen Druck zeigen könnten, den man dem Druck oder der Spannung der Gase gleichstellen könnte. Van t' Hoff zeigte, dass dieser Druck der osmotische Druck ist, und sich

[1]) Jahresberichte Chem. 1867, S. 92.

in einem Gefäss konstatieren lässt, dessen Wandungen aus einem für das Lösungsmittel durchlässigen und für den gelösten Stoff undurchlässigem Material bestehen, und welches in das reine Lösungsmittel eingesenkt ist. Das von van t' Hoff aufgestellte Gesetz besteht folglich darin, dass der in verdünnten Lösungen beobachtete osmotische Druck gleich dem Drucke ist, welchen die gelöste Substanz im Gaszustande bei derselben Temperatur und demselben Volumen, als Gasdruck haben würde. Beinahe zu gleicher Zeit mit van 't Hoff stellte Arrhenius seine berühmte Theorie der elektrolytischen Dissociation von Substanzen, welche den elektrischen Strom leiten, auf.

Van 't Hoff konstatierte nur die Analogie zwischen dem osmotischen Drucke und dem Gasdrucke, ohne auf die Ursachen der Gleichheit der beiden Drucke einzugehen. Die Anhänger der mechanischen Anschauungen über die Natur der Lösungen trugen, von einer Reihe von Betrachtungen ausgehend, die kinetischen Vorstellungen über den Gaszustand auf die Lösungen über, wobei der osmotische Druck des gelösten Körpers, gleich dem Gasdruck, als das Resultat der Stösse der Molekeln auf die Gefässwände angesehen wird. Derartige Vorstellungen, wie sie z. B. von Boltzmann[1]), Riecke[2]), Lorenz[3]) u. a. ausgearbeitet wurden, konnten jedoch die Chemiker nicht befriedigen. L. Meyer[4]) schrieb schon im Jahre 1890, dass „der osmotische Druck nicht der Druck des gelösten Körpers ist, sondern des Lösungsmittels, oder ein Druck desjenigen Stoffes, den die Wand durchlässt und nicht desjenigen, für den sie undurchlässig ist“ usw. Ostwald[5]) schreibt in seiner Rezension über den „Grundriss der Elektrochemie“ von Jahn, dass „die kinetische Hypothese bei ihren Versuchen die Erscheinungen des osmotischen Druckes aus ihrem Vorstellungsgebiet abzuleiten unrettbar gescheitert“ ist. Mendelejew[6]) endlich äussert sich in seinem Werke: „Untersuchung wässeriger Lösungen nach dem spezifischen Gewicht“ folgendermassen: „Die mechanische Vorstellung über die Natur der Lösungen bildet nur die erste, grobe Annäherung; mit derselben kann man sich jetzt, wie ich es zeigen will, nicht mehr begnügen; es ist notwendig, eine chemische Wirkung anzunehmen“.

In der Tat erklären die chemischen Vorstellungen über die Natur

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 474; **7**, 88 (1890—91).

[2]) Ibid. **6**, 564 (1890).

[3]) Ibid. **7**, 36 (1891).

[4]) Ibid. **5**, 23 (1890).

[5]) Ibid. **17**, 566 (1895).

[6]) Seite 20.

der Lösungen höchst anschaulich das Vorhandensein des osmotischen Druckes dadurch, dass den gelösten Substanzen die Fähigkeit zukommt, das Lösungsmittel aus dem äusseren Gefäss durch die für dasselbe (für das Lösungsmittel) durchlässigen Wandungen anzuziehen. Dieser Anziehung wirkt nun die Kraft des osmotischen Druckes entgegen, der sich im Innern des Gefässes entwickelt, infolgedessen der Druck, wenn die eine Kraft mit der andern, ihr entgegenwirkenden, im Gleichgewicht ist, einen bestimmten Wert erreicht. Dagegen wurde von den Anhängern der mechanischen Vorstellungen über die Natur der Lösungen die Tatsache hervorgehoben, dass der osmotische Druck dem Gasdruck gleich ist, während nach der chemischen Auffassung die gegenseitige Anziehungskraft verschiedener Substanzen mit ihren Lösungsmitteln verschieden sein müsse, da die Affinität verschiedener Substanzen äusserst ungleich ist und deshalb auch die Grösse des osmotischen Druckes nicht konstant sein könne, sondern parallel mit der Affinität anwachsen müsse.

In der vorliegenden Abhandlung suche ich zu beweisen, dass ungeachtet der enormen Verschiedenheit der Affinität zwischen verschiedenen Lösungsmitteln und gelösten Substanzen der osmotische Druck eine bestimmte Grösse haben muss, welche in ihrem Grenzwert von der Affinität unabhängig und dem Gasdruck gleich sein muss. Die Entgegnung der Anhänger der mechanischen Anschauungen würde nur in dem Falle richtig sein, wenn die Lösungen bestimmte chemische Verbindungen wären, was bekanntlich nicht der Fall ist. Da der osmotische Druck, gleich dem Gasdruck, sich mit der Temperatur und der Konzentration reversibel ändert, muss auch die gegenseitige chemische Wirkung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel einen ebensolchen reversiblen Prozess vorstellen, denn ohne einen derartigen reversiblen chemischen Prozess kann man sich auch den osmotischen Druck nicht vorstellen.

Die Lehre von den reversiblen chemischen Prozessen wurde in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts hauptsächlich von Saint Claire Deville (und seinen Schülern) ausgearbeitet, der auch den Begriff von der Dissociation feststellte. Zu derselben Zeit ungefähr gehört auch der erste Versuch (Horstmann, 1869), die Prinzipien der Thermodynamik auf chemische Prozesse anzuwenden.

Berthelot fasst die Lösungen, aus der Lehre der Dissociation von Saint Claire Deville ausgehend, als chemische Verbindungen im Zustande der Dissociation auf[1]). Nach seiner Ansicht nehmen die

[1]) Berthelot, Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermochimie, Paris, 1879, pp. 160, 161.

Lösungen eine Zwischenstellung zwischen mechanischen Gemengen und wirklichen chemischen Verbindungen ein. Von der Annahme ausgehend, dass die gelösten Substanzen in wässerigen Lösungen im Zustande der Hydratation enthalten sind, meint Berthelot, dass die Lösungen ein Gemisch (mélange) eines freien Teiles des Lösungsmittels mit seiner chemischen Verbindung mit der gelösten Substanz vorstellen; in einigen Fällen sind dabei die gelösten Substanzen vollständig hydratiert, in andern Fällen nur teilweise.

Mendelejew fasst die Lösungen, gleich Berthelot, als dissociierte Verbindungen auf. Den reversiblen Prozess der gegenseitigen Wirkung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel nennt er Association. Die Vorstellungen Mendelejews über die Natur der Lösungen weichen aber wesentlich von denjenigen Berthelots ab; der Unterschied ihrer Ansichten über die Natur der Lösungen ist aus folgender Äusserung Mendelejews bei der Besprechung der Theorie von Berthelot ersichtlich: „meine Ansicht besteht darin, dass man in einer Lösung ein bewegliches Gleichgewicht seiner Bestandteile annehmen muss, weshalb ich zum Beispiel in keinem Falle zugeben kann, dass in allen möglichen Lösungen von Chlorwasserstoff in Wasser eine gewisse bestimmte Verbindung des ersteren $HCl.nH_2O$, mechanisch mit Wasser gemengt, enthalten sei. Dieses mechanische Gemenge der genannten Verbindung $HCl.nH_2O$ ist eben die Lösung dieses Körpers in Wasser, und die Kenntnis der Lösungen wird um keinen Schritt weiter gehen, wenn wir anstatt der Auflösung von HCl die Auflösung einer bestimmten Verbindung $HCl.nH_2O$ in Wasser annehmen. Meine Auffassung der Lösungen ist eine dynamische, und mit der herrschenden statischen Auffassung bin ich nicht einverstanden“[1]). Die Ansichten Mendelejews über die Natur der Lösungen geben eine Aufklärung über eine ihrer wesentlichsten Eigenschaften, auf welche bereits Berthollet aufmerksam machte, — nämlich über ihre Homogenität; bei der statischen Auffassung von Berthelot ist diese Eigenschaft wenig verständlich.

Ausser den Vorstellungen von Mendelejew über die Natur der Lösungen, will ich noch die folgenden Gesetze und Gleichungen anführen, die ich in meinen weiteren Erörterungen gebrauchen werde.

1. Das Massenwirkungsgesetz, welches in allen umkehrbaren chemischen Prozessen anwendbar ist, bei denen die aufeinander wirkenden Stoffe in zwei Zuständen auftreten: im aktiven Zustande (frei im Sinne der dynamischen Vorstellung von Mendelejew) und im

[1]) Mendelejew, Untersuchung wässeriger Lösungen nach ihrem spezifischen Gewicht, St. Petersburg, 1887, p. 24 (russisch).

gebundenen Zustande (verbunden mit dem andern Stoffe). Nach dem Massenwirkungsgesetz ist das Verhältnis der Produkte der aktiven Massen der Stoffe, welche aufeinander einwirken, und welche sich bei dem Prozess bilden, in der Volumeneinheit oder Gewichtseinheit bei konstanter Temperatur konstant.

Wenn wir mit a, b, c . . . die Zahl der Molekeln der aufeinander einwirkenden Stoffe in der Volumeneinheit, oder die Molenbrüche bezeichnen, und mit α, β, γ . . . die Zahl der Molekeln oder die Molenbrüche der sich bildenden Stoffe, erhalten wir nach dem Massenwirkungsgesetz folgende Isotherme des chemischen Gleichgewichtes:

$$kabc\ldots = \alpha\beta\gamma\ldots, \tag{1}$$

in welcher k eine Konstante für die entsprechende Temperatur ist.

2. Das Gesetz von Nernst, nach welchem die aktiven Massen der reagierenden Stoffe ihren Dampfdrucken proportional sind. Alle oder nur einige von den reagierenden Stoffen können in Dampfform oder aus dem Medium der reagierenden Substanzen in irgend ein andres Lösungsmittel, welches mit dem ersten Medium nicht mischbar ist, — mit andern Worten, in eine andre Phase — übergehen. Diese Neigung zur Verdampfung oder zur Absorption von einem andern Lösungsmittel ist für jeden gegebenen Stoff umso grösser, je grösser seine aktive Masse ist. Wenn alle reagierenden Stoffe von der andern Phase absorbierbar sind, stellt sich in derselben ein neues Gleichgewicht ein, welches ebenfalls dem Gesetze der aktiven Massen und dem Gesetze von Nernst folgt, die Konstante der Isotherme des neuen Gleichgewichtes muss aber selbstverständlich eine andre sein.

Dieses Gesetz wurde von Nernst im Jahre 1892 bei der Bearbeitung der Ergebnisse einer Untersuchung über das Gleichgewicht zwischen Essigsäure und Amylen bei einem Überschuss des letzteren festgestellt[1]), wobei das Amylen, im Überschuss angewandt, gleichzeitig als Lösungsmittel und als reagierender Stoff am Gleichgewicht Teil nimmt. Unabhängig von Nernst kam ich etwas später[2]) bei meiner Untersuchung über die Dissociation des Kaliumtrijodides in wässeriger Lösung zu demselben Schlusse. Die Versuche zeigten, dass die aktive Masse des Jodes immer seinem Dampfdruck proportional ist. Wenn wir bei konstanter Temperatur dem aus Wasser, Jod und Kaliumjodid bestehenden Komplexe allmählich Wasser entziehen, ist während dieses

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 347.

[2]) Über die Verteilung der Stoffe zwischen zwei Lösungsmitteln. Moskau, 1895 (russisch).

ganzen Prozesses die aktive Masse des Jodes seinem Dampfdrucke proportional. Wenn die Temperatur des Prozesses höher ist als die Schmelztemperatur des Jodes, und letzteres dabei in einem bedeutenden Überschuss im Vergleich mit der angewandten Menge Kaliumjodid genommen wurde, erhalten wir, nachdem die letzten Spuren Wasser dem Reaktionsgemisch entzogen sind, eine verdünnte Lösung von Kaliumjodid in flüssigem Jod, wobei auch in diesem Falle die aktive Masse des Jodes seinem Dampfdruck proportional ist. Auf dieselbe Weise kommen wir zu dem Ergebnis, dass die aktive Masse des gelösten Stoffes ebenfalls seinem Dampfdruck proportional ist, wobei wir von einer Lösung ausgehen müssen, welche einen Überschuss von Kaliumjodid im Vergleich zu Jod enthält; durch allmähliches Entziehen von Wasser erhalten wir eine Lösung von Jod in geschmolzenem Kaliumjodid.

Später bearbeitete Nernst dieses Gesetz auch vom Standpunkte der Thermodynamik[1]), weshalb ich dasselbe als eines der Grundgesetze der Lösungen ansehe.

3. Die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem Dampfdruck des Lösungsmittels wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt[2]):

$$P = \frac{s}{M} RT \log p_0 / p, \qquad (2)$$

in welcher P den osmotischen Druck einer Lösung beliebiger Konzentration bezeichnet, s ihr spez. Gewicht, p_0 und p die Dampfdrucke des reinen Lösungsmittels und der Lösung, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, berechnet nach seiner Dampfdichte, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur des Versuches. Der Logarithmus des Verhältnisses der Dampfdrucke ist der natürliche. Der Dampfdruck p ist der Partialdruck des Lösungsmittels; wenn auch der gelöste Stoff flüchtig ist, muss man aus dem Gesamtdruck der Lösung den Dampfdruck des gelösten Stoffes abziehen.

Der Ausdruck $RT \log p_0 / p$ gibt die Arbeit an, welche erforderlich ist, um mittels eines reversiblen osmotischen Prozesses (z. B. mit Hilfe eines halbdurchlässigen Kolbens) ein Mol des Lösungsmittels aus der Lösung abzuscheiden; die Grösse M / s bezeichnet die dabei stattfindende Veränderung des Volumens, und das Produkt $PM / s = Pv$ die Arbeit des osmotischen Prozesses. Diese Gleichung ist thermody-

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. S. 347.
[2]) Ibid., S. 139.

namisch abgeleitet worden, vollkommen unabhängig von irgendwelchen Anschauungen über die Natur der Lösungen.

4. Die Gleichung von Duhem gibt das Verhältnis der Dampfdrucke zweier Stoffe, welche gegenseitig löslich sind, bei konstanter Temperatur in Form von folgender Differentialgleichung:

$$\frac{d \log p}{d \log y} = \frac{d \log p'}{d \log (1-y)} \tag{3}$$

an[1]), wobei p und p' die Dampfdrucke der beiden Stoffe bedeuten, y und $(1-y)$ die Zusammensetzung der Lösung. Diese Gleichung ist ebenfalls thermodynamisch abgeleitet worden.

II. Dampfdruck der Lösungen.

Die Frage über den Dampfdruck der Lösungen will ich in ihrer allgemeinen Form besprechen, für den Fall, dass die beiden Stoffe flüchtig sind; die Lösungen, in denen der eine von den beiden Stoffen nicht flüchtig ist, bildet nur einen speziellen Fall (wie z. B. Lösungen von Salzen in Wasser, Alkohol usw.). Ursprünglich wurden nur die Gesamtdampfdrucke der Lösungen untersucht; die entsprechende klassische Untersuchung von D. Konowalow[2]) z. B. wurde nach einer Methode ausgeführt, welche nur die Bestimmung des Gesamtdampfdruckes der Lösungen gestattete. Zur Bestimmung der partialen Dampfdrucke der Lösungen stehen uns augenblicklich zwei Hauptmethoden zur Verfügung: die statische und die dynamische. Die erste Methode ist hauptsächlich von Zawidzky[3]) ausgearbeitet worden; er bestimmte den Druck, welcher dem Sieden der Lösung bei einer bestimmten Temperatur entsprach, kondensierte zugleich durch Abkühlen eine geringe Menge der Dämpfe und bestimmte auf diese Weise ihre Zusammensetzung. Aus der Zusammensetzung der Dämpfe und ihrem Gesamtdruck lassen sich die Partialdrucke leicht berechnen. Die dynamische Methode wurde vielfach zur Bestimmung des Partialdruckes eines der Bestandteile der Lösung angewandt, in der allgemeinen Form aber, welche die Partialdrucke beider Komponenten der Lösung gleichzeitig zu bestimmen gestattete, wurde diese Methode von mir unter Mitwirkung von A. Makowećky ausgearbeitet[4]). Die Methode besteht darin,

[1]) Duhem, Ann. de l'Ecole normale sup. (3), **4**, p. 9 (1887).

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **16**, 164 (1884).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

[4]) Die Methode ist ausführlich in meiner Abhandlung „Über den osmotischen Druck zusammengesetzter Lösungen" beschrieben (Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 309). Weniger ausführlich ist sie in der Abhandlung von Makowećky [Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **40**, 752 (1908)] beschrieben.

dass durch die Lösung bei konstanter Temperatur ein bestimmtes Volumen Luft (oder ein andres Gas) geleitet wird, welche die Dämpfe der Bestandteile der Lösung, entsprechend ihren Partialdrucken, wegführt; das Rohr, welches die mit den Dämpfen beladene Luft ableitet, ist, um der Kondensation der Dämpfe und der Dephlegmation der Flüssigkeit vorzubeugen, in denselben Thermostaten, in dem sich die Gefässe mit der Lösung befinden, vollkommen eingesenkt, und nur das unter einem stumpfen Winkel abgebogene Ende des Ableitungsrohres wird durch eine Öffnung in der Wand des Thermostaten herausgeführt. Darauf wird die Luft durch einen mit fester Kohlensäure oder flüssiger Luft abgekühlten Kondensator geleitet, in welchem die Dämpfe vollkommen kondensiert werden. Aus der Menge und der Zusammensetzung der kondensierten Dämpfe und dem Volumen der durchgeleiteten Luft lassen sich die Partialdrucke leicht berechnen.

Die weitaus grössere Zahl je zweier sich ineinander lösenden Flüssigkeiten ist von Zawidzky nach seiner Methode untersucht worden.

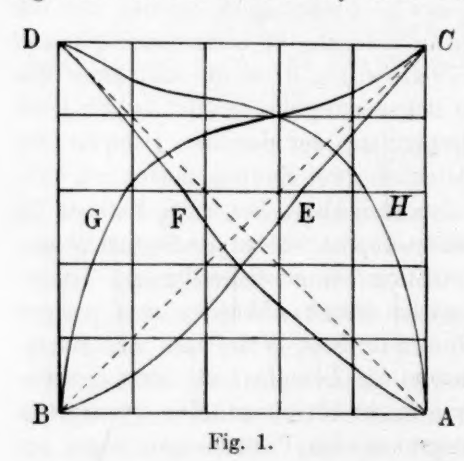


Fig. 1.

Die Veränderungen der Dampfdrucke bei veränderlicher Zusammensetzung der Lösungen sind äusserst verschieden, wobei die Änderungen der Dampfdrucke der beiden Bestandteile nur in seltenen Fällen bei analogen Konzentrationen vollkommen gleich bleiben. Der Charakter dieser Änderungen lässt sich am leichtesten nach der graphischen Darstellung der Dampfdrucke und der entsprechenden Zusammensetzung beurteilen; gewöhnlich werden dabei auf der Abszissenachse die Molenbrüche[1]), auf der Achse der Ordinaten die Dampfdrucke der Bestandteile aufgetragen. Viel zweckmässiger ist es jedoch, auf der Ordinatenachse ebenfalls die Bruchteile der Partialdrucke aufzutragen, d. h. das Verhältnis der beobachteten Dampfdrucke zum Dampfdruck der entsprechenden reinen Flüssigkeit. Bei einer derartigen graphischen Dar-

[1]) Dabei wird dasjenige Molekulargewicht angenommen, welches die betreffenden Stoffe im Gaszustande zeigen und nicht als Flüssigkeiten. Bei Essigsäure und Ameisensäure, die anormal grosse Dampfdichten haben, wird das Molekulargewicht nach ihren chemischen Formeln $C_2H_4O_2$ und CH_2O_2 berechnet.

stellung wird die gegenseitige Beeinflussung der beiden Bestandteile deutlicher veranschaulicht. Wenn wir die Molenbrüche der Zusammensetzung und die Bruchteile der Dampfdrucke in demselben Massstabe auftragen, nimmt das Diagramm ein Quadrat ein, dessen Seiten die beiden Achsen der Ordinaten und der Abszissen bilden (Fig. 1). Auf den Linien BA und DC sind die Molenbrüche der beiden Flüssigkeiten B und A aufgetragen. Die Molenbrüche y der Flüssigkeit B sind in der Richtung von A zu B oder von C zu D aufgetragen, die Bruchteile ihrer Dampfdrucke x auf den Kurven zwischen D und A, so dass die Grössen y und x im Punkte A gleich Null, $y = 1$ im Punkte B und $x = 1$ im Punkte D sind. Die Grössen $1 - y$ der Flüssigkeit A sind in der Richtung von B zu A oder von D zu C aufgetragen, und ihre Dampfdruckbrüche x' auf den Linien zwischen B und C, so dass die Grössen $1 - y$ und x' im Punkte B gleich Null, $1 - y = 1$ im Punkte A und $x' = 1$ im Punkte C sind. In jedem Punkt der Linie BA ist die Summe der beiden Bestandteile der Lösung gleich eins.

Auf dem Diagramm sind die Kurven für drei, am meisten charakteristische Fälle angegeben: 1. Äthylenglykoläther $\begin{matrix} CH_2-O-CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2-O-CH_2 \end{matrix}$ und Wasser; dieses System ist von A. Makowečky untersucht worden; beide Kurven sind zur Abszissenachse konkav geneigt und liegen über den Diagonalen des Quadrates: *DHA* ist die Dampfspannung des Wassers und *BGC* dieselbe für den Äther; 2. Das System Aceton—Chloroform ist von Zawidzky bearbeitet worden; beide Kurven gehen konvex zur Abszissenachse und unter den Diagonalen: *DFA* ist die Kurve für Chloroform und *CEB* für Aceton; 3. für Benzol und Äthylenchlorid oder Äthylenbromid und Propylenbromid fallen die Kurven mit den Diagonalen zusammen. Im zweiten und dritten Falle verlaufen die Kurven symmetrisch, was gewöhnlich bei Flüssigkeiten beobachtet wird, deren Molekeln im flüssigen Zustande nicht associiert sind; im ersten Falle ist der Verlauf der Kurven ein unsymmetrischer; so z. B. sind die Bruchteile der Dampfdrucke des Äthers ungefähr um $5^0/_0$ niedriger gelegen, als die entsprechenden Bruchteile der Dampfdrucke des Wassers.

Die Ecken unsres Quadrates nimmt das Gebiet der verdünnten Lösungen ein: in den obern Ecken haben wir die verdünnten Lösungen der Stoffe vom Standpunkte der Dampfdrucke ihrer Lösungsmittel und in den untern Ecken vom Standpunkte der Dampfdrucke der gelösten Stoffe selbst. Im linken Teile des Diagramms haben wir die

Lösungen des Stoffes A in der Flüssigkeit B, im rechten Teile das Umgekehrte. In der Mitte des Quadrates liegt das Gebiet der konzentrierten Lösungen.

Wenn die Kurve der Dampfdruckbrüche mit der Diagonale zusammenfällt, ist der osmotische Druck dem Gasdrucke gleich, aber nur bei verdünnten Lösungen. Unsre Lösung enthält $1-y$ Mol des gelösten Stoffes auf y Mol des Lösungsmittels, dessen Molekulargewicht M ist. Für verdünnte Lösungen kann man das Volumen der Lösung gleich dem Volumen des Lösungsmittels annehmen, d. h. gleich My/s, wobei s das spez. Gewicht des Lösungsmittels ist. Der Druck G, den $1-y$ Mol des Stoffes, bei derselben Temperatur und demselben Volumen in Gaszustand übergeführt, ausüben würden, lässt sich nach der Grundformel des Gaszustandes:

$$G \, . \, My/s = (1-y) RT$$

berechnen. Anderseits ist in der Gleichung (3) das Verhältnis p_0/p gleich $1/x$, da $x = p/p_0$; infolgedessen wird der osmotische Druck dem Gasdruck gleich sein, wenn:

$$\frac{s(1-y)RT}{M} = \frac{s}{M} RT \log \frac{1}{x} \quad \text{oder:} \quad \frac{1-y}{y} = \log \frac{1}{x} \, .$$

Da x für verdünnte Lösungen sich nur wenig von 1 unterscheidet, kann man den natürlichen Logarithmus von $1/x$ gleich $(1-x)/x$ annehmen, und daraus folgt:

$$\frac{1-y}{y} = \frac{1-x}{x} \quad \text{oder:} \quad x = y \, .$$

Fig. 2.

Tragen wir vom Punkte D aus (Fig. 2) die kleine Grösse der Verminderung des Dampfdruckbruches $1-x$ und ziehen wir $EF = 1-y$ parallel zur Abszissenachse; da $DE = EF$, wird die Linie DF mit der Diagonale zusammenfallen.

Diese Überlegungen führen uns zu dem Schlusse, dass bei einer konkaven Form der Kurve (wenn sie über der Diagonale liegt), der osmotische Druck kleiner als der Gasdruck, und bei einer konvexen Kurve grösser als der Gasdruck ist.

III. Das Gebiet der verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten.

Geben wir mit Mendelejew zu, dass in den Lösungen eine reversible Einwirkung zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungs-

mittel — eine Association — stattfindet. Die Typen dieser Einwirkung können, theoretisch genommen, sehr verschiedenartig sein. Wenn wir mit A und B die reagierenden Stoffe bezeichnen, können als dissociierende Verbindungen die Substanzen:

$$A_3B,\ A_2B,\ AB,\ AB_2,\ AB_3$$

auftreten.

Von diesen Typen wollen wir zunächst den einfachsten Fall betrachten, nämlich AB, wenn die Stoffe in dem reversiblen Prozess in gleichen Molen aufeinander einwirken. Dieser Typus verdient eine besondere Beachtung, da in einer enormen Mehrzahl der Fälle die chemischen Reaktionen bei der Bildung bestimmter (chemisch reiner) Verbindungen nach eben diesem Typus verlaufen. Bekanntlich kam auch Gerhardt, von diesem gewöhnlichen Typus der Reaktionen ausgehend, zu dem Begriff über die Molekeln, als die reagierenden Massen der Stoffe, welche im Gaszustande gleiche Volumina einnehmen. Wenn eine Abweichung von diesem Typus beobachtet wird, haben wir gewöhnlich nicht eine, sondern zwei oder mehrere gleichzeitig verlaufende Reaktionen vor uns.

Wenn wir bei der Association der Stoffe in Lösungen diesen Typus annehmen, können wir dabei ohne Schwierigkeit das Gesetz der aktiven Massen anwenden. Wir haben einen reversiblen Prozess:

$$A + B \rightleftarrows AB.$$

Betrachten wir das Gebiet der verdünnten Lösungen vom Standpunkt des Dampfdruckes des Lösungsmittels, d. h. das Gebiet in den obern Ecken des Quadrates (Fig. 1). Bezeichnen wir mit A den gelösten Stoff (Zucker, Alkohol), mit B das Lösungsmittel (Wasser). Nach dem Gesetz von Nernst können die aktiven Massen der Stoffe durch ihre Dampfdrucke ausgedrückt werden. Möge die aktive Masse des Stoffes A gleich α Molen sein, diejenige von B gleich β und der Verbindung AB gleich γ. Stellen wir uns vor, dass eine wässerige Zuckerlösung von bestimmter Konzentration allmählich (auf reversiblem Wege) mit Wasser verdünnt wird, infolgedessen der partiale Dampfdruck des Wassers p allmählich steigt und schliesslich den Dampfdruck von reinem Wasser p_0 erreicht. Zugleich nimmt auch die aktive Masse des Wassers β ebenfalls allmählich zu, erreicht die Grösse der ganzen angewandten Masse Wasser (B) und wird folglich gleich der Summe $\beta + \gamma$. Nach dem Gesetz von Nernst ist aber die aktive Masse β bei jeder Konzentration ihrem Dampfdruck p proportional, d. h. das Verhältnis zwischen der aktiven Masse und ihrem Dampfdruck ist für jede Konzentration konstant. Wenn aber das Verhältnis zwischen veränder-

lichen Grössen einen konstanten Wert behält, ist dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der Grenzwerte:

$$\frac{\beta}{p} = \frac{B}{p_0} \text{ oder: } \frac{p}{p_0} = \frac{\beta}{\beta + \gamma} = \frac{\beta}{B}\text{[1]}, \quad (4)$$

p/p_0 ist der Bruchteil des Wasserdampfdruckes, den wir mit x bezeichneten. Wenn die Association in der Lösung nur nach dem einen Typus $A + B \rightleftarrows AB$ vor sich geht, ist der Molenbruch für Wasser $\beta + \gamma$; bezeichnen wir denselben durch y. Wenn also $x = 1$, ist $y = 1$. Der Molenbruch für den gelösten Stoff $\alpha + \gamma$ ist gleich $1 - y$; wenn also $x = 1$, ist $1 - y = 0$. Die aktiven Massen aller Substanzen können durch die Dampfdruckbrüche x und durch die Molenbrüche ausgedrückt werden. In der Tat haben wir aus der Gleichung (4): $\beta = xy$; da $\beta + \gamma = y$, ist $\gamma = y\,(1 - x)$; aber $\alpha + \gamma = 1 - y$, folglich:

$$\alpha = (1 - y) - y\,(1 - x) = 1 - 2y + xy.$$

Wir haben also:

$$\alpha = 1 - 2y + xy,$$
$$\beta = xy,$$
$$\gamma = y\,(1 - x).$$

Die Summe $\alpha + \beta + 2\gamma$ ist gleich 1, wie es auch bei der Voraussetzung, dass wir eine Association nur nach dem einen Typus vor uns haben, sein sollte.

Das Gesetz der aktiven Massen kann auf zweierlei Weise ausgedrückt werden: 1. wie Guldberg und Waage vor mehr als 40 Jahren dasselbe ausdrückten, werden die aktiven Massen auf die Volumeneinheit bezogen, und 2. nach Planck (in seinen Vorträgen über Thermodynamik) werden die Molenbrüche der aktiven Massen genommen, d. h. das Verhältnis ihrer molekularen Mengen zu der Gesamtanzahl der reagierenden Molekeln. Für verdünnte Lösungen geben beide Methoden dieselben Resultate, bei konzentrierten Lösungen erhalten wir in beiden Fällen verschiedene Gleichungen. Wollen wir das Massenwirkungsgesetz für unsre Lösung nach den beiden Ausdrucksweisen anwenden.

1. Bezeichnen wir mit v das Volumen der reagierenden Stoffe: die molekularen Konzentrationen der aktiven Stoffe werden in diesem Falle sein:

---

[1]) Diese Erwägung ist aber für verdünnte Lösungen, welche vom Standpunkt der Dampfdrucke der gelösten Stoffe betrachtet werden (Gebiet der untern Ecken des Quadrates) nicht zulässig, da in diesem Falle die partialen Dampfdrucke, die aktiven Massen und die Gesamtmassen der Stoffe gegen Null konvergieren, so dass die Gleichung (4) eine unbestimmte Form annimmt.

$$\text{für } A \text{ gleich } \frac{1-2y+xy}{v},$$

$$\text{„ } B \text{ „ } \frac{xy}{v},$$

$$\text{„ } AB \text{ „ } \frac{y\,(1-x)}{v}.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir folglich:

$$kx\,(1-2y+xy) = (1-x)\,v, \tag{5}$$

wobei k die Associationskonstante bezeichnet: je grösser die gegenseitige Affinität der Stoffe ist, desto grösser ist auch diese Konstante. Der numerische Wert der Konstante hängt von der angenommenen Volumeneinheit ab, das Verhältnis k/v aber ist von der Volumeneinheit unabhängig.

2. Die Gesamtzahl der reagierenden Molekeln ist gleich $\alpha+\beta+\gamma = 1-\gamma = 1-y+xy$. Die Molenbrüche der aktiven Massen sind folglich:

$$\text{für } A \text{ gleich } \frac{1-2y+xy}{1-y+xy},$$

$$\text{„ } B \text{ „ } \frac{xy}{1-y+xy},$$

$$\text{„ } AB \text{ „ } \frac{y\,(1-x)}{1-y+xy}.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz erhalten wir:

$$kx\,(1-2y+xy) = (1-x)\,(1-y+xy). \tag{6}$$

Hier ist k ebenfalls die Associationskonstante, und sein Wert ist desto grösser, je grösser die gegenseitige Affinität der reagierenden Stoffe. Da die aktiven Massen in Molenbrüchen ausgedrückt sind, ist der Zahlenwert der Konstante unabhängig von den angewandten Gewichts- oder Volumeneinheiten.

Die beiden angeführten Gleichungen für das Massenwirkungsgesetz können aber nur in dem Falle angewandt werden, wenn wir die Lösungen vom Standpunkte des Dampfdruckes des Lösungsmittels betrachten, d. h. in dem obern Teile unsres Diagramms (Fig. 1). Mit andern Worten, mit derselben Kurve können wir nicht aus der rechten Hälfte des Diagramms in die linke und umgekehrt übergehen. Der Grund liegt darin, dass die Konstante eines jeden Gleichgewichtes mit dem Wechsel des Mediums, in welchem das Gleichgewicht beobachtet wird, ihren Wert bekanntlich ändert; und diese findet eben statt, wenn wir aus

dem linken Teile des Diagramms in den rechten übergehen, (z. B. aus dem Gebiet der wässerigen Lösungen in das Gebiet der alkoholischen Lösungen). In der Tat nimmt die Gleichung (4), in welcher die aktiven Massen durch ihre Dampfdrucke ausgedrückt sind, eine unbestimmte Form an, wenn x sich von Null wenig unterscheidet, infolgedessen die Gleichung (5) oder (6) nur in dem Falle giltig ist, wenn y nur wenig kleiner als eins ist (nicht kleiner als 0·7 oder 0·6), da, wenn $y = 0$, ist x nicht gleich Null, wie es sein sollte, sondern x ist gleich dem Bruch $1/(k+1)$, welcher auch bei $k = \infty$ gleich Null wird.

Die Gleichung (6) kann auch in einer einfacheren Form ausgedrückt werden; nehmen wir an, dass das Verhältnis der Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes zu derjenigen des Lösungsmittels $a : a = (1-y)/y$ ist, infolgedessen die Gleichung (6) die folgende Form annimmt:

$$kx(a - 1 + x) = (1 - x)(a + x) \qquad (6')$$

Lösen wir diese Gleichung für $1/x = p_0/p$:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{1}{x} = \frac{1}{2a}\left\{\sqrt{(1-a)^2(k+1)^2 + 4a(k+1)} - (1-a)(k+1)\right\}. \qquad (7)$$

Zeigen wir nun, auf welche Weise diese Grösse, und mit ihr der osmotische Druck (Gleichung 2) sich mit wachsender Affinität des gelösten Stoffes zu dem Lösungsmittel ändert. Da der osmotische Druck, ebenso wie Gasdruck, der Konzentration des Stoffes proportional ist, wollen wir statt des osmotischen Druckes sein Verhältnis zum Gasdruck nehmen (d. h. zu dem Drucke, welchen der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er bei derselben Konzentration und derselben Temperatur in den Gaszustand übergeführt wäre). Betrachten wir zunächst die Frage in der allgemeinen Form, abgesehen von der Konzentration. Berechnen wir nach der allgemeinen Gleichung des Gaszustandes:

$$GV = nRT$$

das Volumen für n Mole. Wenn wir mit M und N das Molekulargewicht und die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels bezeichnen, mit m und n dieselben Grössen für den gelösten Stoff, und mit s das spezifische Gewicht der Lösung, haben wir:

$$V = \frac{MN + mn}{s}.$$

Da der osmotische Druck P unabhängig von der Konzentration durch die Gleichung (2):

$$P = \frac{s}{M} RT \log \frac{p_0}{p}$$

ausgedrückt werden kann, so ist:

$$\frac{P}{G} = \left(\frac{N}{n} + \frac{m}{M}\right) \lg \frac{1}{x}, \tag{8}$$

wobei $N/n = 1/a$. Das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck ist folglich gleich der Summe zweier Grössen $\frac{N}{n} \lg \frac{1}{x}$ und $\frac{m}{M} \lg \frac{1}{x}$. Für verdünnte Lösungen, wenn N gross im Vergleich mit n ist, und $1/x$ oder p_0/p nur wenig grösser als 1 ist, wird der zweite Summand äusserst klein im Vergleich mit dem ersten, so dass er gewöhnlich vernachlässigt wird. Berechnen wir den Wert von $1/x = p_0/p$ bei verschiedenen Werten der Associationskonstante. Wenn zwischen den Stoffen keine Affinität besteht und die Konstante gleich Null ist, ist keine Lösung und keine Dampfdruckerniedrigung vorhanden, so dass auch der osmotische Druck gleich Null ist, da $1/x = 1$ (siehe Gleichung 6' oder 7), und $\log 1/x = 0$ (s. Gleichung 8).

Mit dem Anwachsen der Konstante wird auch $1/x$ grösser, aber nur bis zu einem gewissen Grenzwert, denn nach Gleichung (6'), wenn $k = \infty$, ist $a = 1 - x$ oder $1/x = 1/(1-a)$. Der Wert von $1/x$ ändert sich folglich in den Grenzen zwischen 1 und $1/(1-a)$, wenn die Affinitätskonstante von 0 bis ∞ anwächst. In verdünnten Lösungen ist $(1 - a)$ nur wenig kleiner als 1, so dass für alle verdünnten Lösungen, bei den verschiedenartigsten Affinitätsgrössen $1/x$ nur wenig grösser als 1 ist; für den Fall z. B. wenn $n/N = a = 0{\cdot}01$, ist der höchste mögliche Wert für $1/x$ bei $k = \infty$, gleich 1·0101 . . .

Die Tabelle 1 enthält die verschiedenen Werte von $1/x$ bei verschiedenen Werten von k und die Verhältnisse der osmotischen Drucke zu den Gasdrucken, berechnet mit Vernachlässigung des zweiten Summanden in der Gleichung (8).

Tabelle 1.

$k = 0$	1	2	4	9	99	999	∞
$1/x = p_0/p = 1$	1·005	1·0065	1·008	1·00976	1·009999	1·01005	1·0101 . . .
$P/G = 0$	0·4988	0·6494	0·7968	0·9713	0·995	1·0002	1·005

Diese Berechnung zeigt uns, dass für verdünnte Lösungen der osmotische Druck sich tatsächlich vom Gasdruck nicht unterscheidet, wenn die Affinität zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel nicht zu schwach ist, nämlich, wenn die Associationskonstante nicht weniger als 8 oder 9 beträgt; wie gross auch diese Affinität werden könnte, so kann der

osmotische Druck den Gasdruck nicht mehr als um 0·5% übersteigen.

Zu demselben Ergebnis kommen wir, wenn wir die verdünnten Lösungen auch unabhängig von ihrer Konzentration betrachten. Nehmen wir die Gleichung (6′) für verdünnte Lösungen, wenn a klein ist im Vergleich mit x, welches seinerseits sich wenig von Eins unterscheidet. In diesem Falle nimmt unsre Gleichung die folgende Form an:

$$k[a-(1-x)] = 1-x,$$

und folglich:

$$1-x = ka/(k+1).$$

Da $1/x$ für verdünnte Lösungen nur sehr wenig grösser als 1 ist, können wir nach der Umbildung des natürlichen Logarithmus in eine Reihe uns auf das erste Glied der Reihe beschränken und $\log 1/x$ gleich $1-x$ annehmen. Wenn wir dann den zweiten Summanden der Gleichung (8) vernachlässigen und dabei berücksichtigen, dass $a = n/N$, erhalten wir:

$$P/G = k/(k+1).$$

Beinahe in dieser selben Form habe ich diese Gleichung vor etwa zwölf Jahren gegeben[1]). Berechnen wir wie oben den Wert von P/G für verschiedene Werte von k.

Tabelle 2.

$k = 0$	0	1	2	3	4	9	99	999	∞
$P/G = 0$	0	0·5	0·67	0·75	0·8	0·9	0·99	0·999	1

Diese Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Grösse der Affinität kann auch graphisch dargestellt werden, wenn wir auf der Abszissenachse die Dissociationskonstanten und auf der Ordinatenachse die Verhältnisse P/G auftragen. Die Kurve erhält dann die folgende Form:

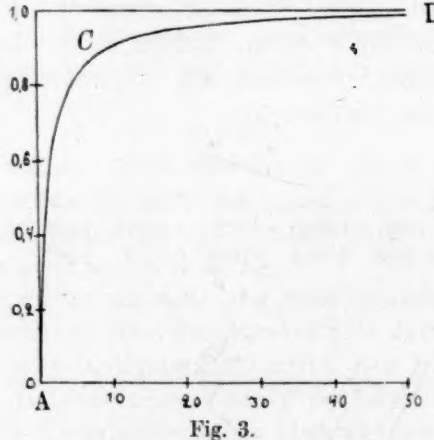


Fig. 3.

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft, 652 1897.

Die parallel zur Abszissenachse gezogene Linie entspricht dem Gasdrucke. Die Kurve unterscheidet sich nur wenig von einer gleichseitigen Hyperbel, deren Seiten sich asymptotisch den Koordinatenachsen nähern. In der Kurve lassen sich zwei Teile unterscheiden: der aufsteigende Teil AC und die beinahe parallel zur Abszissenachse gehende Linie CD. In dem ersten Teile der Kurve, so lange die Affinität des gelösten Stoffes zum Lösungsmittel klein ist, ist der osmotische Druck ungefähr proportional der Grösse der Affinität; in dem zweiten Teile, wenn die Affinität schon bemerkbar oder auch schon gross wird, ist der osmotische Druck von Gasdruck tatsächlich nicht mehr verschieden.

In unsern Betrachtungen hatten wir als Ausgangspunkte erstens thermodynamisch begründete Gesetze (das Gesetz von Nernst, Gleichung 2) und zweitens Mendelejews Vorstellung über Association in Lösungen, unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, genommen. Wie kann man nun dabei die Schlussfolgerung, zu der wir kamen, dass der osmotische Druck sich tatsächlich von dem Gasdruck nicht unterscheidet, erklären? Diese Folgerung ergibt sich aus dem von uns angenommenen Typus der Wechselwirkung der Stoffe:

$$A + B \rightleftarrows AB.$$

Wie gross die Affinität zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel auch sei, kann nach diesem Reaktionstypus bei dem reversiblen Prozess der Wechselwirkung eine Molekel des gelösten Stoffes nicht mehr als eine Molekel des Lösungsmittels binden, und bindet auch im Grenzfalle nur diese eine Molekel des Lösungsmittels. Dieser gebundenen Molekel Wasser ist das Entstehen des osmotischen Druckes zuzuschreiben. Oben haben wir gesehen, dass nach L. Meyer der osmotische Druck nicht dem gelösten Stoffe, sondern dem Lösungsmittel zuzuschreiben ist. Ohne Zweifel verursacht den osmotischen Druck nicht alles chemisch gebundene Wasser, sondern nur derjenige Teil des gebundenen Wassers, der im reversiblen Prozess gebunden ist, wie es auch aus der Vorstellung über die Association folgen muss.

Diese Erörterungen führen zu dem Schlusse, dass es solche Lösungen geben muss, in denen der osmotische Druck den Wert des Gasdruckes nicht erreichen kann. Solche Lösungen sind auch unzweifelhaft vorhanden, nur sind sie noch wenig untersucht. Den kolloidalen Lösungen, welche einen höchst geringen osmotischen Druck zeigen, schreiben wir gewöhnlich ein sehr grosses Molekulargewicht zu. Aber schwerlich kann das in allen Fällen und vollkommen richtig sein, da die kolloidalen Lösungen sich auch dadurch auszeichnen, dass sie eine

sehr geringe Affinität zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel zeigen. Infolgedessen hängt hier der geringe osmotische Druck nicht nur von dem hohen Molekulargewicht ab, sondern auch von der geringen Affinität. Bei den grossen Fortschritten der Lehre von den kolloidalen Lösungen in der letzten Zeit, können wir erwarten, dass man auch Lösungen solcher Kolloide erhalten wird, für welche kein Grund vorhanden sein wird, ein hohes Molekulargewicht anzunehmen.

Zur Prüfung der vorgelegten Theorie habe ich die Frage über zusammengesetzte Lösungen theoretisch eingehender bearbeitet und einige Versuche zur Bestimmung des osmotischen Druckes nach dem Dampfdrucke zusammengesetzter Lösungsmittel angestellt[1]). Nehmen wir an, dass wir Glycerin in wässeriger Lösung haben. Sein osmotischer Druck wird unzweifelhaft dem Gasdruck gleich sein oder sich nur wenig von demselben unterscheiden. Wollen wir das Wasser in dieser Lösung allmählich mit dem Äthylenglykoläther (der mit Wasser vollkommen mischbar ist) ersetzen, aber so, dass die Konzentration des Glycerins immer konstant bleibt. Der Zusatz des Äthers wird nach der auseinandergesetzten Theorie dem Glycerin Wasser entziehen und die Affinität des Glycerins zu Wasser verringern; da das Glycerin in dem Äther vollkommen unlösbar ist, kann man auch kein Auftreten einer Affinität zwischen diesen Stoffen erwarten; infolgedessen wird die Associationskonstante von Glycerin und Wasser, und mit ihr auch der osmotische Druck immer kleiner werden. In der Tat haben die entsprechenden Versuche gezeigt, dass dieser Druck allmählich niedriger wird und schliesslich um das zehnfache von dem ursprünglichen Wert fällt.

Gehen wir jetzt von den verdünnten Lösungen zu konzentrierteren über. Die Gleichung (8) hatte uns gezeigt, dass auf den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen auch das Verhältnis der Molekulargewichte des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels von Einfluss sein muss[2]), welches in dem zweiten Summanden enthalten ist. Nehmen wir eine wässerige Lösung eines Stoffes mit hohem Molekulargewicht, z. B. von Zucker, dessen Molekulargewicht 19 mal grösser ist, als das Molekulargewicht des Wassers. Infolgedessen müssen wir für wässerige Zuckerlösungen den osmotischen Druck um 19 log $(1/x)$ erhöhen. Berechnen wir diese Grösse für verschiedene Werte der Konstante.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 309 (1909).

[2]) Dieser Einfluss der Molekulargewichte ist nicht eine Folge der vorliegenden Theorie der Lösungen, sondern ist im Zusammenhange mit der üblichen Berechnungsmethode der Volume der Stoffe im Gaszustande und im Zustande der Lösungen.

Tabelle 3.

$k =$	1	2	4	9	99	999	∞
$19 \log (1/x) =$	0·095	0·123	0·151	0·185	0·189	0·190	0·19

Wenn wir diese Werte zu den früher erhaltenen hinzufügen, sehen wir, dass für einen Stoff, dessen Molekulargewicht 19 mal grösser ist, als dasjenige seines Lösungsmittels, bei einer Konzentration von einer Molekel des gelösten Stoffes auf 100 Molekeln des Lösungsmittels (d. h. von gegen 16 %), der osmotische Druck etwas grösser als der Gasdruck sein muss, wenn nur die Affinität zwischen beiden Stoffen ziemlich bedeutend ist. Bekanntlich findet diese Beziehung bei wässerigen Zuckerlösungen in der Tat auch statt. Nehmen wir die genauen Versuche von Smits[1]) über die Erniedrigung des Dampfdruckes wässeriger Zuckerlösungen bei 0°. Nach seinen Beobachtungen ist das Verhältnis P/G grösser als Eins und vergrössert sich mit dem Anwachsen der Konzentration. Anderseits können wir den Grenzwert von P/G nach den Formeln (7) und (8) berechnen.

Tabelle 4.

Zahl der Zuckermolekeln auf 1000 g Wasser	$p_0 - p$	P/G beob.	P/G ber.
0·0500	0·00420[2])	1·03	1·02
0·1723	0·01479	1·14	1·06
0·4541	0·03972	1·23	1·16
1·0089	0·09074	1·32	1·38

Diese Zahlen zeigen, dass eine Gleichheit des Gasdruckes und des osmotischen Druckes nur in sehr verdünnten Lösungen beobachtet werden kann, im letzten Versuch von Smits aber enthält die Lösung noch gegen 25 % Zucker, infolgedessen auch der osmotische Druck um 32 % höher beobachtet wurde, als der entsprechende Gasdruck sein müsste.

Aus der Gleichung (6′) lässt sich auch leicht das Gesetz von Babo ableiten, nach welchem der Dampfdruckbruch $x = p/p_0$ von der Temperatur unabhängig ist. Aber natürlich ist diese Regel nur für Lösungen gültig, welche eine grosse Affinität zeigen, also eine grosse Associationskonstante haben. Die Associationskonstante ist unzweifelhaft von der Temperatur abhängig, und folglich ist der Dampfdruckbruch x nur in

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 402 (1901).

[2]) In der Originalabhandlung ist fehlerhaft die Zahl 0·00242 angegeben; dieser Druckfehler ist auch in die Tabellen von Landolt und Börnstein (3. Aufl., S. 151) übertragen worden.

dem Falle von der Konstante unabhängig, wenn diese letztere gross ist. In der Tat, wenn wir die Gleichung (6′) in der Form nehmen:

$$x^2 - x(1-a) - \frac{a}{k+1} = 0$$

und $k = \infty$ setzen, erhalten wir $x = (1-a)$, d. h. die Grössen p/p_0 und $(p_0 - p)/p_0$ werden unabhängig von der Associationskonstante und folglich auch von der Temperatur. Zugleich ist das Gesetz von Babo, wie es in der Thermodynamik bewiesen wird, nur in dem Falle gültig, wenn bei der Verdünnung der Lösungen weder eine Entwicklung noch eine Absorption von Wärme stattfindet, d. h. wenn die Lösungen verdünnt sind. Die Gleichung (6′) kann, wie wir es gesehen haben, ebenfalls nicht bei konzentrierten Lösungen angewandt werden.

Nach der Gleichung von Duhem (Gleichung 3) können wir von dem Dampfdruck des Lösungsmittels zum Dampfdruck des gelösten Stoffes, wenn letzterer flüchtig ist, übergehen. Da in Gleichung (6′) x den Dampfdruckbruch bezeichnet ($x = p/p_0$) und $a = (1-y)/y$ ist, können wir, indem wir mit x' den Dampfdruckbruch des gelösten Stoffes bezeichnen ($x' = p'/p_0'$), die Gleichung von Duhem folgendermassen schreiben:

$$\frac{d \log x}{da} = -\frac{d \log x'}{d \log a}. \tag{9}$$

Durch Differenzieren der Associationsgleichung (6′) erhalten wir:

$$\frac{d \log x}{da} = \frac{1 - x - kx}{x(k+1)(a-1+2x)} = -\frac{d \log x'}{d \log a}.$$

Zur Integration dieser Gleichung[1]) setzen wir:

$$a = \frac{\lambda z^2 + z}{z+2} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{1}{2(k+1)},$$

so dass:

$$x = \frac{2(\lambda z + 1)}{z+2}.$$

Die Integration gibt uns folgenden Wert von x':

$$x' = c\left(\frac{z}{\lambda z + 1}\right)^{1-2\lambda} e^{\frac{1-2\lambda}{\lambda z + 1}},$$

wo c die Integrationskonstante und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Wenn wir statt λ und z ihre entsprechenden Werte einführen und alle Konstanten zu einer Konstante C vereinigen, erhalten wir:

[1]) Die Integration ist von Prof. Kojalowitsch ausgeführt worden, wofür ich ihm auch meinen aufrichtigen Dank abstatte.

$$x' = C\left(\frac{1-x}{x}\right)^{\frac{k}{k+1}} e^{1 - \frac{1}{x(k+1)}}. \tag{10}$$

Wollen wir diese Gleichung zunächst auf sehr schwache Konzentrationen anwenden, wenn x nur wenig kleiner als 1 und a wenig grösser als 0 sind. Aus der Gleichung (6′) haben wir:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{ka}{a+x+kx}.$$

Da sich x wenig von 1 und a wenig von 0 unterscheiden, erhalten wir:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{ka}{k+x}$$

und folglich:

$$x' = C'a^{\frac{k}{k+1}}.$$

Wenn $a = 0$, ist $x' = 0$; wenn also die Konzentration des gelösten Stoffes gleich Null ist, wird auch sein Dampfdruck gleich Null werden, wie es auch aus der Gleichung von Duhem folgt und natürlich auch mit den Versuchen übereinstimmt. Wir können aber für schwache Konzentrationen noch eine sehr wichtige Schlussfolgerung ableiten, welche von der Gleichung von Duhem nicht vorausgesehen wird, und nur aus der von uns angenommenen Vorstellung über die Association in Lösungen hervorgeht. Wenn die Affinität zwischen den Stoffen bedeutend ist, so dass $k/(k+1)$ sich zu 1 nähert und der osmotische Druck sich praktisch vom Gasdruck nicht unterscheidet, wird $x'/a =$ Konst. Wenn aber $k = 1$, wird $k/(k+1) = 1/2$ und der osmotische Druck wird zweimal kleiner als der normale (s. Tabelle 2); bei unsern jetzigen Vorstellungen über die Grösse der Molekeln müssten wir schliessen, dass die Molekeln in der Lösung verdoppelt sind. Daraus folgt das Verteilungsprinzip von Nernst: wenn die Grössen der Molekeln im Gaszustande (oder in einer andern Phase) und in der Lösung die gleichen sind, ist das Verhältnis des Dampfdruckes des Stoffes zu seiner Konzentration konstant; wenn aber die Molekeln in der Lösung verdoppelt erscheinen, haben wir ein konstantes Verhältnis des Dampfdruckes zu der Quadratwurzel aus der Konzentration. Dieses Prinzip geht unmittelbar aus der von mir gegebenen Gleichung der Association und der Gleichung von Duhem hervor. Da nach dem Gesetz von Nernst die aktive Masse dem Dampfdruck proportional ist, so ist für verdünnte Lösungen das Verhältnis der aktiven Masse des ge-

lösten Stoffes zu seiner ganzen Masse ebenfalls konstant, wenn die Associationskonstante bedeutend ist.

Prüfen wir jetzt die Gleichung (10) an dem vorhandenen Versuchsmaterial. Zu diesem Zwecke will ich die Versuche von Makowećky[1]) über den Dampfdruck der Lösungen von Äthylenglykoläther und Wasser bei 50° benutzen.

In der folgenden Tabelle 5 bedeutet y den Molenbruch des Wassers (nicht ganz genau), a — die Zahl der Molekeln des Äthylenglykoläthers auf 1 Molekel Wasser (genau), x — den Dampfdruckbruch des Wassers, x' — den Dampfdruckbruch des Äthylenglykoläthers, k — die nach der Gleichung (6') berechnete Associationskonstante, C — die nach der Gleichung (10) berechnete Integrationskonstante, wenn wir die Konstante k im Mittel gleich 0·78 annehmen. Bei der Berechnung der Dampfdruckbrüche und der Dampfdrucke des Äthylenglykoläthers (in mm Quecksilber) wurde die Integrationskonstante C im Mittel gleich 1·506 angenommen.

Tabelle 5.

y	a	x	x' beob.	k	C	x' ber.	p' ber.	p' beob.
0·80	0·2542	0·9020	0·631	0·817	1·48	0·643	77·5	76·2
0·85	0·1770	0·9291	0·559	0·796	1·53	0·549	66·2	67·3
0·90	0·10065	0·9592	0·452	0·753	1·63	0·417	50·3	54·6
0·925	0·0813	0·9658	0·375	0·787	1·48	0·381	45·9	45·4
0·95	0·05262	0·9783	0·283	0·740	1·41	0·303	36·5	34·1
			Mittel:	0·78	1·506			

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass für verdünnte Lösungen die Associationsgleichung (6') in der Tat anwendbar ist, da die Associationskonstante in den Grenzen der Versuchsfehler unverändert bleibt. Diese Übereinstimmung wird aber nicht für alle Konzentrationen des Äthylenglykoläthers beobachtet, wie es auch schon oben angedeutet wurde; allenfalls aber kann man eine Konzentration von 0·2 Mol des gelösten Stoffes keineswegs schwach nennen; wenn der gelöste Stoff Zucker wäre, würde seine Konzentration bei 0·2 Mol auf 0·8 Mol Wasser 82% betragen, und für den Äthylenglykoläther haben wir bei derselben Konzentration auch noch eine 55%ige Lösung.

Was die Integrationskonstante betrifft, so schwankt sie auch unbedeutend. Die berechneten Dampfdrucke des Äthers stimmen nicht immer mit den beobachteten Zahlen überein. Diese Abweichungen stammen jedoch nicht von Versuchsfehlern bei der Bestimmung des Dampfdruckes dieses Stoffes, sondern von Versuchsfehlern bei der Be-

[1]) l. c.

stimmung des Dampfdruckes des Wassers, da ein unbedeutender Fehler in letzterem Falle schon eine bedeutende Abweichung im Dampfdruck des Äthers mit sich führt. Wenn wir nach der Gleichung (10) aus dem Dampfdruck des Äthers den Dampfdruck des Wassers berechnen würden, hätten wir eine beinahe völlige Übereinstimmung. Möglich ist es, dass die Integrationskonstante von der Associationskonstante abhängig ist, wegen Mangel aber an genauem experimentellem Material lässt sich diese Abhängigkeit zur Zeit nicht bestimmen; wir können nur konstatieren, dass je grösser die Associationskonstante ist, desto kleiner die Integrationskonstante wird.

Die Gleichung (10) wollen wir noch nach den von Perman[1]) bestimmten Dampfdrucken der Lösungen von Ammoniak in Wasser prüfen. Aus seinen Versuchen geht zweifellos hervor, dass der Druck des Wasserdampfes nach dem Gesetz von Raoult fällt, d. h. nach meiner Theorie muss man eine sehr bedeutende Affinität zwischen Ammoniak und Wasser voraussetzen, wie es auch aus der enormen Löslichkeit desselben folgt. Zugleich ist die Leitfähigkeit der Ammoniaklösungen bekanntlich sehr gering, so dass man hier keinen Grund hat, eine starke Hydratation anzunehmen, wie ich es in dem nächsten Kapitel zeigen werde. Die elektrolytische Dissociation ist selbst in den schwächsten Ammoniaklösungen, welche von Perman untersucht wurden, nicht höher als 0·25 %. Infolgedessen kann man mit Gewissheit annehmen, dass wir in diesem Falle einen einfachen Typus der Hydratation haben und dass die Associationskonstante sehr gross sein muss.

Die Angaben von Perman über den Dampfdruck des Wassers können wir aber nicht ohne weiteres benutzen, denn derselbe wurde von Perman aus der Differenz bestimmt: derartige Bestimmungen sind bekanntlich sehr ungenau und zufällige Abweichungen von dem wirklichen Dampfdruck des Wassers würden den Sinn der Gleichungen (6′) und (10) vollkommen verdunkeln, weshalb ich es auch unternahm, diese Dampfdrucke unter der Voraussetzung, dass die Associationskonstante sehr gross ist, zu berechnen. Der Vergleich dieser berechneten Dampfdrucke mit den von Perman bestimmten zeigt, dass die Differenz die gewöhnlichen Versuchsfehler in der Arbeit von Perman nicht übersteigt, wie es aus der folgenden Tabelle zu sehen ist.

Tabelle 6.

NH_3 in Prozenten		3·79	7·36	11·06	15·55	17·33	20·85
Dampfdruck von H_2O bei 40°	ber.	52·7	50·4	47·8	44·3	42·8	39·7
	beob.	53·5	50·7	49·1	44·1	—	37·8

[1]) Journ. Chem. Soc. 83, 1173 (1903).

Nach der Gleichung (10) können wir die Dampfdrucke des Ammoniaks berechnen, indem wir zunächst die Integrationskonstante aus den Versuchen von Perman bestimmen; die Tabelle 7 gibt die Resultate dieser Berechnungen für 40°, wobei a die Molenbrüche des Ammoniaks $(1-y)/y$ bedeutet, x die Dampfdruckbrüche des Wassers, x' die Dampfdruckbrüche des Ammoniaks (der Dampfdruck von reinem Wasser beträgt bei 40° 55·0 mm, von Ammoniak 11620 mm), und C die berechnete Integrationskonstante; bei der Berechnung des Dampfdruckes des Ammoniaks wurde die Integrationskonstante im Mittel gleich 0·046 angenommen. Die Berechnung wurde nach der Formel:

$$x' = \frac{p'}{p'} = \frac{0{\cdot}046\,e(1-y)}{2y-1},$$

welche aus der Gleichung (10) sich ableiten lässt, ausgeführt.

Tabelle 7.

	a	x	x'	C	p ber.	p beob.
1.	0·0417	0·9583	0·00526	0·045	63	61
2.	0·0843	0·9157	0·01145	0·046	134	133
3.	0·1317	0·8683	0·01880	0·046	225	219
4.	0·1914	0·8051	0·03043	0·046	351	354
5.	0·2220	0·7780	0·03681	0·047	417	428
6.	0·2789	0·7211	0·04958	0·047	562	576

Die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch ist ziemlich befriedigend: eine Abweichung ist nur bei konzentrierten Ammoniaklösungen (17—20%) bemerkbar, wo schon die Dampfdruckbestimmungen weniger genau werden, und auch unsere Formel wenig anwendbar wird. Für andre Temperaturen erhält man ebenfalls übereinstimmende Resultate; die Integrationskonstante wird um so grösser, je höher die Temperatur ist, wie es auch aus dem vorhergehenden folgen muss. Wenn wir statt $k = \infty$ irgend eine andre grosse Zahl nehmen (z. B. 100 oder 200), erhalten wir beinahe ebensogut übereinstimmende Resultate, die Rechnung wird aber komplizierter. Auch muss bemerkt werden, dass die Berechnung der Dampfdrucke des Ammoniaks in der Tabelle 7 mit nur einer Konstante ausgeführt werden muss.

IV. Dissociation und Polymerisation.

In dem vorigen Kapitel haben wir gezeigt, dass die Wirkung zwischen den Stoffen, welche eine Lösung bilden, nach verschiedenen Typen vor sich gehen kann, und haben den einfachsten Fall näher untersucht, wenn die Einwirkung in molekularen Mengenverhältnissen stattfindet. Dabei erwies es sich, dass in verdünnten Lösungen, wenn

zwischen den betreffenden Stoffen eine merkliche Affinität angenommen werden kann, der osmotische Druck dem Gasdruck gleich sein muss. Der Grund davon liegt, wie gesagt, darin, dass eine Molekel des gelösten Stoffes in dem in der Lösung vor sich gehenden umkehrbaren Prozess beinahe eine Molekel — und nicht mehr als eine Molekel — des Lösungsmittels bindet, und infolgedessen der osmotische Druck in seinem Grenzwert dem Gasdruck gleich ist.

Sehen wir jetzt, was man bei einer Änderung des Reaktionstypus erwarten kann — wenn der gelöste Stoff in dem umkehrbaren Prozess mehr als eine Molekel des Lösungsmittels zu binden vermag. Um unsre Betrachtungen anschaulicher zu machen, nehmen wir wässerige Lösungen, und wollen wir den umkehrbaren Prozess der gegenseitigen Wirkung des gelösten Stoffes mit Wasser Hydratation nennen[1]). Nehmen wir ferner an, dass der gelöste Stoff binär ist, also aus zwei Atomen oder Gruppen besteht, wie z. B. Br_2, $NaCl$ usw. Bezeichnen wir denselben mit AX. Wenn die Reaktion nach dem Haupttypus erfolgt, muss sie nach dem Schema:

$$AX + H_2O \rightleftarrows AX.H_2O$$

vor sich gehen. Wenn die gegenseitige Affinität bedeutend ist, wird der gelöste Stoff in verdünnten Lösungen beinahe vollständig hydratiert sein, und ein nur höchst unbedeutender Teil desselben unhydratiert bleiben; dessenungeachtet können wir sein Vorhandensein nach dem Dampfdruck konstatieren (wie z. B. bei Lösungen von Brom). Wie wir oben sahen, ist das Verhältnis des Dampfdruckes zur Konzentration des gelösten Stoffes in verdünnten Lösungen konstant, wenn nur der erwähnte Reaktionstypus erhalten bleibt.

Möge die Konzentration des Stoffes gleich a sein; der osmotische Druck ist der Konzentration proportional und gleich ka, wo k der Proportionalitätsfaktor zwischen den beiden Grössen ist.

Nehmen wir jetzt an, dass in dem umkehrbaren Prozess der gelöste Stoff imstande ist, eine grössere Menge Wasser, z. B. m Molekeln, zu binden. Diesen neuen Reaktionstypus können wir durch das folgende Schema darstellen:

$$AX + (m+1)\,H_2O \rightleftarrows AX.(m+1)\,H_2O,$$

wobei die Reaktion nach dem ersten Typus:

$$AX + H_2O \rightleftarrows AX.H_2O$$

[1]) P. Walden schlug für diesen Prozess die allgemeine Bezeichnung „Solvatation" vor, welche nicht allein bei wässerigen Lösungen anwendbar ist (Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 338).

beinahe schon vollendet ist und nach dem darauf folgenden Typus:

$$AX.H_2O + mH_2O \rightleftarrows AX.(m+1)H_2O$$

erst beginnt, so dass von den vorhandenen a Molekeln des Stoffes nur ein geringer Teil, $a\xi$ Molekeln diese Hydratation zweiter Ordnung erleiden und der übrige Teil $a(1-\xi)$ nach dem ersten Typus hydratiert ist. Da der osmotische Druck durch den reversiblen Prozess der Hydratation bestimmt wird, ist bei einer verstärkten Hydratation auch der osmotische Druck grösser. Früher war derselbe gleich ka, jetzt wird er um $kma\xi$ grösser werden, da der gelöste Stoff noch $ma\xi$ Molekeln Wasser gebunden hat. Der gesamte osmotische Druck wird gleich $ka + mka\xi$; davon kommt auf die nach dem ersten Typus hydratierten $a(1-\xi)$ Molekeln der osmotische Druck $ka(1-\xi)$ zu, und für die nach dem ersten und zweiten Typus hydratierten $a\xi$ Molekeln ist der osmotische Druck gleich $k(m+1)a\xi$, d. h. derselbe wird $(m+1)$-mal grösser, als es der Hydratation erster Ordnung entspricht. Zwischen den beiden Typen der Hydratation besteht aber ein Gleichgewicht. Die Gleichung dieses Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur (die Isotherme) kann thermodynamisch abgeleitet werden.

Wenn die Hydratation zweiter Ordnung plötzlich $(m+1)$-mal grösser und mit ihr zugleich um ebensoviel auch der Druck anwachsen würde, müsste auch die freie Energie des Stoffes grösser werden. Das Gleichgewicht zwischen den Stoffen wird in diesem Falle gestört, und infolgedessen tritt ein natürlicher Prozess ein, welcher eine Verminderung der freien Energie zur Folge hat und das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen bezweckt. Wenn die freie Energie ihren minimalen Wert erreicht und ihr Zuwachs gleich Null wird, ist das Gleichgewicht wieder hergestellt. Da die Änderung der freien Energie des nach dem zweiten Typus hydratierten gelösten Stoffes $(m+1)$-mal grösser, als vor dieser Hydratation zweiter Ordnung ist, haben wir für den Verlust der freien Energie:

$$dA = RTd \log \frac{(ka\xi)^{m+1}}{ka(1-\xi)} = 0$$

und folglich:

$$\frac{a^m \xi^{m+1}}{1-\xi} = \text{konst.}$$

Das der. Molekel des gelösten Stoffes zukommende Volumen v ist gleich $1/a$, und hieraus folgt, dass:

$$\frac{\xi^{m+1}}{v^m(1-\xi)} = \text{konst.} \qquad (11)$$

Diese Gleichung stellt den allgemeinen Fall eines umkehrbaren Prozesses der Hydratation in verdünnten Lösungen vor[1]). Wenn $m = 0$ und die Hydratation nur nach dem ersten Typus erfolgt, nimmt die Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{\xi}{1 - \xi} = \text{konst.}$$

ξ bedeutet hier die Menge des hydratierten Stoffes und $1 - \xi$ diejenige des nicht hydratierten; in verdünnten Lösungen ist ihr Verhältnis konstant, wie wir es schon früher gesehen haben: der Dampfdruck des gelösten Stoffes ist seiner aktiven Masse und auch der ganzen Menge des gelösten Stoffes proportional, weil:

$$x' = c' a^{\left(\frac{k}{k+1}\right)},$$

die Konstante k aber nach der Annahme sehr gross und das Verhältnis $k/(k+1)$ sehr nahe zu 1 ist. Hieraus folgt, dass auch das Verhältnis der aktiven zur inaktiven Masse des Stoffes konstant und unabhängig von der Konzentration ist. Selbstverständlich ist dieses nur für sehr verdünnte Lösungen gültig; für konzentriertere Lösungen muss man die Gleichung (10) benutzen.

Wenn aber die Hydratation nach dem ersten Typus beinahe vollendet ist, und die Bindung der zweiten Molekel Wasser beginnt, nimmt bei $m = 1$ die Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{\xi^2}{v(1 - \xi)} = \text{konst.}$$

Das ist die Gleichung der elektrolytischen Dissociation zweiioniger Elektrolyte (z. B. schwacher organischer Säuren und dgl.). Bei der Ableitung der allgemeinen Formel (11) haben wir die Frage über diese Art der Dissociation nicht berührt: wir beschränkten uns nur damit, dass wir den ersten Typus der Hydratation durch den nächstfolgenden ergänzten, d. h. wir nahmen dabei an, dass der gelöste Stoff noch weitere Mengen Wasser binden kann. Auch setzten wir nicht voraus, dass die Hydratation nach dem zweiten Typus irgend eine besondere Hydratation ist, und sich wesentlich von der ersten Hydratation unterscheidet: es sind bloss zwei aufeinanderfolgende und gleichzeitig verlaufende Typen der Hydratation:

$$AX + H_2O \rightleftarrows AX.H_2O$$

[1]) Ohne Zweifel erhalten wir dieselbe Gleichung, auch bei der Annahme, dass die Hydratation zweiter Ordnung nicht plötzlich eintritt, sondern allmählich vor sich geht, wie es auch in der Tat der Fall ist.

und $$AX.H_2O + H_2O \rightleftarrows AX.2H_2O,$$

wobei beide Reaktionen reversibel sind.

Wenn die Hydratation zweiter Ordnung unbedeutend ist, könnte man dieselbe nach dem Dampfdruck des Lösungsmittels und nach andern Methoden (der kryoskopischen usw.) nicht genau bestimmen, wenn nicht bei dieser zweiten Hydratation eine elektrische Leitfähigkeit infolge der elektrolytischen Dissociation auftreten würde. Wir können uns also den Vorgang derart vorstellen, dass die erste Molekel Wasser von der Molekel des gelösten Stoffes einfach gebunden wird, während die zweite sozusagen ins Innere der Molekel tritt und den binären Stoff in die Ionen spaltet:

$$AX + H_2O \rightleftarrows AX.H_2O,$$

$$AX.H_2O + H_2O \rightleftarrows A(H_2O)X.H_2O.$$

Diese Vorstellung über den Prozess führt uns zu dem Schlusse, dass die elektrolytische Dissociation eine Hydrodissociation ist, welche unter der Einwirkung des Wassers oder irgend eines andern, ihm ähnlichen Lösungsmittels vor sich geht.

Wenn man auch zu der Zeit, als die Theorie der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius ausgearbeitet wurde, an einer Hydratation bei dem Prozess der Ionisation zweifeln konnte, unterliegt dieselbe gegenwärtig, nach den Arbeiten von Werner, Miolati u. a. kaum einem Zweifel. Die Notwendigkeit der Annahme der Bindung von Wasser oder des ihm analogen Ammoniaks bei der Ionenbildung geht auch aus den Untersuchungen über die Umwandlungen der grünen Modifikationen der Chromoxydsalze in die violetten oder über die Umwandlungen der komplexen Ammoniakverbindungen der Metalle der 8. Gruppe hervor. Gegenwärtig wird dieser Zusammenhang zwischen der Hydratation und der Ionisation schon in elementaren Lehrbüchern der anorganischen oder der physikalischen Chemie besprochen [1]), weshalb ich hier auf denselben nicht näher eingehen werde.

Zugleich ist aber auch kein Grund zur Behauptung vorhanden, dass die Hydratation zweiter Ordnung in jedem Falle von einer Ionisation begleitet sein muss: sie kann in sehr verdünnten Lösungen auch bei Nichtelektrolyten beobachtet werden, lässt sich aber nur sehr schwer nach der Erniedrigung des Dampfdruckes oder nach der kryoskopischen und derartigen Methoden bestimmen, da der partiale Dampfdruck des

[1]) **Holleman**, Lehrb. d anorg. Chemie, 4. Aufl. — **Nernst**, Theoretische Chemie, 5. Aufl. 376.

Lösungsmittels in verdünnten Lösungen sich nur wenig von dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels unterscheidet.

Wenden wir uns zum dritten Typus der Hydratation: wenn in der Gleichung (11) $m = 2$ wird, nimmt die Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{\xi^3}{v^2(1-\xi)} = \text{konst.}$$

In reiner Form lässt sich dieser Typus der Hydratation nur sehr selten beobachten. Aber in Kombinationen mit dem ersten und dem zweiten Typus wird er bei der elektrolytischen Dissociation dreiioniger Elektrolyte oft beobachtet. Durch die Untersuchungen über die elektrolytische Dissociation zweibasischer organischer Säuren (der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und andrer) ist festgestellt worden, dass die Hydratation in diesem Falle eine stufenweise ist: zuerst steigt die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung streng nach dem zweiten Typus, was für Malonsäure durch die Gleichgewichtsgleichung:

$$CH_2(COOH)_2 \rightleftarrows (HCOO)CH_2COO' + H^{\cdot}$$

ausgedrückt werden kann, und nur bei einer bedeutenden Verdünnung findet eine Hydratation nach dem dritten Typus statt. Bei der mehr hydratationsfähigen Oxalsäure wird dieser dritte Typus schon bei weniger schwachen Konzentrationen beobachtet. In reiner Form wird der dritte Typus der Hydratation bei der Hydrolyse des Chlors beobachtet, wobei Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure gebildet werden. Diese Reaktion ist von mir eingehend untersucht worden[1]). Den dabei stattfindenden Hydratationsprozess kann man folgenderweise darstellen:

$$Cl_2 + 3H_2O \rightleftarrows Cl'(H_2O)H^{\cdot}.H_2O + ClOH.H_2O.$$

Aber auch hier kann man eine Hydratation erster Ordnung mit Gewissheit konstatieren, da sogar in den schwächsten Lösungen das Chlor einen gewissen Dampfdruck, sowie auch die Fähigkeit, von Kohlenstofftetrachlorid absorbiert zu werden, zeigt. Eine Hydratation zweiter Ordnung wird hier nicht beobachtet, nach der Analogie aber mit der Hydrolyse des Broms muss sie in konzentrierteren Lösungen, welche nur unter hohen Drucken untersucht werden können, stattfinden.

Beim Brom können wir eine Hydratation erster, zweiter und dritter Ordnung deutlich beobachten:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows Br_2.H_2O,$$
$$Br_2.H_2O + H_2O \rightleftarrows Br(H_2O)Br.H_2O,$$
$$Br(H_2O)Br.H_2O + H_2O \rightleftarrows Br'(H_2O)H^{\cdot}.H_2O + BrOH.H_2O.$$

[1]) Über die Hydrolyse des Chlors, St. Petersburg, 1899 (russisch). — Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 613.

Der erste Hydratationstypus wird in konzentrierten Lösungen, welche sich wenig von den gesättigten unterscheiden, beobachtet, wenn der Verteilungskoeffizient des Broms zwischen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid, und ebenso auch das Verhältnis des Dampfdruckes des Broms zu seiner Konzentration konstant bleiben. Wir haben hier folgende Gleichung:

$$\frac{\xi}{1-\xi} = \text{konst.}$$

Aber auch schon in gesättigten Bromlösungen können wir, wie es meine Versuche gezeigt haben, eine geringe Leitfähigkeit konstatieren, wobei das Steigen der molekularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung nach dem Typus der Hydratation zweiter Ordnung erfolgt:

$$\frac{\xi^2}{v(1-\xi)} = \text{konst.}$$

Nach den herrschenden Vorstellungen müssen wir hier das Auftreten eines zweiionigen Elektrolytes z. B. nach folgender Gleichung erwarten:

$$(OH)Br:BrH \rightleftarrows (OH)Br:Br' + H^{\cdot}.$$

Und nur in sehr verdünnten Lösungen steigt die molekulare Leitfähigkeit des Broms nach der Gleichung dritter Ordnung:

$$\frac{\xi^3}{v^2(1-\xi)} = \text{konst.}$$

Hier haben wir folglich schon die gewöhnliche Hydrolyse des Broms:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows Br' + H^{\cdot} + BrOH.$$

Da die unterchlorige Säure $HClO$ und auch wahrscheinlich die unterbromige $HBrO$ ohne Zweifel eine, wenn auch sehr schwache Leitfähigkeit haben müssen, beobachten wir bei der Hydrolyse des Chlors und des Broms tatsächlich vier Typen der Hydratation. Das führt uns auf den Gedanken, dass die Hydratation auch in andern Fällen eine stufenweise ist; zunächst wird die erste Molekel Wasser gebunden, dann die zweite usw. Die verschiedenen Stufen einer derartigen gegenseitigen Einwirkung der Stoffe sind: die Hydratation, die Hydrodissociation und die Hydrolyse.

Wir können aber auch eine Hydratation nach einem in andrer Richtung veränderten Typus erwarten, wenn zwei Molekeln des gelösten Stoffes mit einer Molekel Wasser reagieren:

$$2A + H_2O \rightleftarrows A_2 . H_2O.$$

Dieser Hydratationstypus wird in wässerigen Lösungen infolge der grossen Reaktionsfähigkeit des Wassers nur sehr selten beobachtet. Bei

andern Lösungsmitteln kommt aber dieser Typus der Solvatation öfters vor, wie z. B. in Benzollösungen organischer Säuren. In diesem Falle findet nach den herrschenden Anschauungen eine Polymerisation des gelösten Stoffes statt, d. h. eine Association gleicher Molekeln. Diesen Solvatationstypus werde ich nicht eingehender besprechen und nur als Beispiel die von Makowečky untersuchten Lösungen von Äthylenglykoläther und Wasser näher betrachten. Diese Untersuchung zeigt, dass wir bei der Bildung der Lösungen die Association der beiden Stoffe miteinander mehr beachten müssen, als die Association gleicher Molekeln. Nach unsern herrschenden Vorstellungen sind die Wassermolekeln stark polymerisiert, was man natürlich auch nicht bestreiten kann, während die Molekeln der Äther, zu denen auch der Äthylenglykoläther gehört, als nicht polymerisiert angenommen werden. Um dies zu bestätigen, habe ich Makowečky vorgeschlagen, die latente Verdampfungswärme des Äthylenglykoläthers zu bestimmen und die Konstante von Trouton zu berechnen; sie erwies sich gleich 21·2, was die Abwesenheit einer Polymerisation der Molekeln des Äthers beweist.

Betrachten wir jetzt die Veränderungen der Dampfdrucke des Äthers und des Wassers und beschränken wir uns dabei auf Lösungen schwacher Konzentrationen von Wasser in Äther und von Äther in Wasser.

Tabelle 8.

y	x'	x	$\frac{1-x'}{1-y}$	$\frac{1-x}{y}$
0·95	0·9526	0·296	0·95	—
0·90	0·9126	0·477	0·88	—
0·20	0·631	0·9020	—	0·49
0·15	0·559	0·9291	—	0·47
0·10	0·452	0·9592	—	0·41
0·075	0·375	0·9658	—	0·46
0·05	0·283	0·9783	—	0·44

In dieser Tabelle sind in der ersten Spalte die Molenbrüche des Äthers angegeben, in der zweiten die Dampfdruckbrüche des Äthers, in der dritten die Dampfdruckbrüche des Wassers, in der vierten die relative Dampfdruckerniedrigung des Äthers durch eine Molekel Wasser und in der fünften dieselbe Erniedrigung für die Lösung des Äthers in Wasser. Aus den Versuchen sehen wir, dass die Wassermolekeln in der ätherischen Lösung sehr schwach polymerisiert sind, da die Abweichungen von dem Gesetz von Raoult:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

unbedeutend sind, so dass z. B. die Polymerisation in zwei Versuchen 1·05 und 1·13 nicht übersteigt. Der in Wasser gelöste Äther zeigt ein andres Verhalten: die Polymerisation seiner Molekeln, d. h. das Verhältnis $y/(1-x)$, ist in fünf Versuchen gleich: 2·04; 2·11; 2·45; 2·48; 2·30. Mit andern Worten, ungeachtet dessen, dass die Molekeln des Äthers in freiem Zustande nicht polymerisiert sind und ungeachtet der dissociierenden Wirkung des Wassers, sind seine Molekeln in wässeriger Lösung mehr als doppelt polymerisiert. Diese ungewöhnliche Erscheinung kann man sich nur durch die sehr schwache Affinität des Äthers zum Wasser erklären. Die meisten Äther sind gewöhnlich im Wasser wenig löslich, und nur der von A. Faworsky[1]) dargestellte Äthylenglykoläther ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, obgleich er auch nur eine geringe Affinität zu demselben zeigt. Dessenungeachtet ist diese Affinität unzweifelhaft vorhanden, wie wir es nach der bedeutenden Kontraktion seiner wässerigen Lösungen schliessen müssen. So z. B. ist bei 50° das spez. Gewicht des Äthers gleich 0·9990 und des Wassers 0·9981 (auf Wasser von 4° bezogen); das spez. Gewicht einer Lösung mit dem Molenbruch des Äthers $^1/_3$ und des Wassers $^2/_3$ ist gleich 1·0126 gefunden worden, statt des nach der Mischungsregel berechneten spez. Gewichtes 0·9987.

Nach der Associationskonstante und der Konzentration können wir aus der Gleichung (8) das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck berechnen: für 0·05 Molekel Äther beträgt dieses Verhältnis nur 0·47, d. h. der osmotische Druck ist zweimal so klein, als der Gasdruck, obgleich von einer Verdoppelung des Molekulargewichtes des gelösten Stoffes in diesem Falle nicht die Rede sein kann[2]). Dieses führt uns zu dem Schlusse, dass eine schwache Affinität der Stoffe, welche eine Lösung bilden, sich durch eine Polymerisation der Molekeln des gelösten Stoffes zu erkennen gibt.

Meine Hypothese, nach welcher der osmotische Druck eine Folge der chemischen Affinität ist, kann man durch einen Vergleich dieses Druckes mit der Wirkung eines Geschosses näher erläutern. Natürlich wird ein derartiger Vergleich nur sehr annähernd sein, wie auch jede Analogie zwischen chemischen und mechanischen Erscheinungen. Stellen wir uns vor, dass gegen ein Hindernis (eine Mauer oder eine andre Wandung) eine Reihe Geschütze in einer, der Grösse des osmotischen Druckes entsprechenden Entfernung aufgestellt ist. Alle Geschütze

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 741 (1906).

[2]) Eine kryoskopische Untersuchung wässeriger Lösungen des Äthylenglykoläthers habe ich schon unternommen.

haben Geschosse von demselben Gewicht, entsprechend einem und demselben molekularen Gewicht der gelösten Stoffe und der gleichen Konzentration der Stoffe. Die Geschütze sind mit verschiedenen Ladungen des Sprengstoffes geladen, entsprechend der verschiedenen Stärke der Affinität zwischen den Stoffen. Die feste Wandung, gegen welche die Geschütze gerichtet sind, entspricht dem von uns angenommenen Haupttypus der Reaktion, wenn die Stoffe aufeinander in gleichen molekularen Mengen einwirken.

Bei einer geringen Ladung wird das Geschoss nicht einmal aus dem Geschütz herausgeworfen und bleibt im Geschütz stecken. Diese Erscheinung entspricht einer sehr schwachen Affinität des gelösten Stoffes, wie z. B. der Bildung kolloidaler Lösungen, welche einen höchst geringen osmotischen Druck zeigen. Das zweite Geschütz ist mit einer grösseren Menge Pulver geladen; das Geschoss wird aus dem Geschütz herausgeworfen, legt aber nur die Hälfte der Entfernung zwischen dem Geschütz und dem Ziele zurück; dieser Fall entspricht dem osmotischen Druck des Äthylenglykoläthers. Derselbe Fall kann auch beobachtet werden, wenn das Geschütz mit der doppelten Menge Pulver geladen ist, aber auch das Geschoss doppelt so schwer ist; dabei ist der osmotische Druck gleich der Hälfte des Gasdruckes, infolge einer Polymerisation der Molekeln. Die übrigen Geschütze haben grosse Pulverladungen, alle Geschosse erreichen das Ziel, keines aber von ihnen kann das Hindernis durchdringen, ungeachtet der sehr verschiedenen Anfangsgeschwindigkeit eines jeden Geschosses. Ebenso kann auch der osmotische Druck nicht grösser als der Gasdruck werden, obgleich die Affinität sehr verschieden sein kann.

Geben wir jetzt zu, dass einige von den Geschossen während des Fluges eine neue Menge lebendiger Kraft erhalten, entsprechend einer Hydratation zweiter Ordnung in Lösungen. Ein Geschoss, welches ohne diese neue Menge lebendiger Kraft sogleich nach dem Austritt aus dem Geschütz niederfallen würde, kann jetzt das Ziel erreichen, und der osmotische Druck wird dem Gasdruck gleich werden. Möglicherweise wird dieser Fall in wässerigen Lösungen von Sulfaten zweiwertiger Metalle beobachtet werden, welche eine bedeutende elektrolytische Dissociation und zugleich einen normalen, dem Gasdruck gleichen osmotischen Druck zeigen. Andre Geschosse erhalten unterwegs eine grössere Zugabe lebendiger Kraft, durchdringen die Wandung und fallen jenseits derselben. In diesem Falle ist der osmotische Druck grösser als der Gasdruck, wie es für die meisten Elektrolyten beobachtet wird. Einige von den Geschossen können, nachdem sie die Wandung durchbrochen

haben, die doppelte Entfernung durchfliegen, was man mit den starken binären Elektrolyten, wie z. B. *HCl* usw. vergleichen kann. Wenn man hinter dem ersten Hindernis ein zweites in gleicher Entfernung aufstellt, wird dasselbe dem zweiten Typus der Hydratation entsprechen. Dieses zweite Hindernis können nur solche Geschosse durchdringen, welche hinter dem ersten eine neue Menge lebendiger Kraft erhalten, entsprechend der Wirkung einer dritten Molekel Wasser, nach dem dritten Typus der Hydratation.

Derart stelle ich mir die wässerigen Lösungen vor, und möglich ist es, dass jeder gelöste Stoff eine stufenweise Hydratation erleidet, wie wir es bei Bromlösungen beobachten. Vielleicht erleidet der Zucker in sehr verdünnten Lösungen eine Hydratation zweiter Ordnung, nur können wir dieselbe nach unsern üblichen Methoden nicht konstatieren.

Selbstverständlich bin ich weit entfernt davon zu behaupten, dass in allen Lösungen eine chemische Einwirkung nach dem Gesetz der aktiven Massen stattfinden muss. Auch will ich nicht sagen, dass in einer wässerigen Lösung von Argon irgend eine chemische Affinität vorhanden ist, oder dass man eine Affinität beim Vermischen von Äthylenbromid und Propylenbromid, wo die Dampfdrucke und andre Eigenschaften sich nach einer Geraden ändern, vermuten kann. In diesem letzten Fall kann man die Lösungen als geschmolzene isomorphe Gemische ansehen, deren Eigenschaften sich meistens mit der Änderung der Zusammensetzung geradlinig ändern.

In dieser meiner Mitteilung suche ich nur zu beweisen, dass in den Fällen, wenn eine chemische Wirkung zweifellos stattfindet (wie z. B. in wässerigen Lösungen von Glycerin und Zucker) der osmotische Druck durch die Anziehung des Lösungsmittels von dem gelösten Stoff zustande kommt, und dass dieser Druck, ungeachtet der sehr verschiedenen Affinität zwischen den Stoffen, in seinem Grenzwert sich nur wenig vom Gasdruck unterscheidet.

V. Schluss.

Unlängst hat Dolezalek[1]) seine Theorie veröffentlicht, nach welcher er die Abweichungen der Dampfdrucke von dem Gesetz von Raoult erklärt. Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes drückt Dolezalek ebenfalls die aktiven Massen durch ihre Dampfdrucke aus, wie ich es schon vor zwölf Jahren getan habe[2]). Seine Schlussfolgerungen sind aber von den meinen sehr verschieden. Seine Theorie ist sehr

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 321 (1896).

einfach und erscheint in vielen Fällen zweifellos richtig. Aus derselben folgt, dass bei einer Änderung der Dampfdrucke der Lösungen nach der Mischungsregel, d. h. nach der Diagonale, weder eine chemische Wirkung, noch eine Polymerisation der Molekeln stattfindet; wenn die Dampfdruckkurven unter der Diagonale liegen, haben wir eine chemische Wirkung zwischen den Stoffen (z. B. zwischen Aceton und Chloroform) vor uns; wenn diese Kurven konkav sind und über der Diagonale liegen, findet eine Association gleichartiger Molekeln statt, welche bei einer Beimengung eines andern Stoffes wieder dissociieren. Auf diese Weise werden von Dolezalek die Abweichungen der Dampfdruckkurven von den Diagonalen erklärt. Wenn diese Abweichungen gering sind (wie z. B. für Lösungen von Benzol und Kohlenstofftetrachlorid), stimmt seine Theorie mit dem Versuch sehr gut überein; wenn diese Abweichungen bedeutend werden (z. B. bei Aceton und Chloroform oder gewöhnlichem Äthyläther und Salicylsäuremethylester), ist die Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuch nicht ganz befriedigend.

Dolezaleks Theorie ist aber bei wässerigen Lösungen und scheinbar auch in allen den Fällen, wenn die Molekeln des Lösungsmittels stark associiert sind, nicht anwendbar. Der wesentliche Unterschied zwischen meinen Ansichten und denen von Dolezalek besteht in der verschiedenen Ausdrucksweise der aktiven Massen durch die Dampfdrucke. In Übereinstimmung mit dem Gesetz von Nernst nehme ich für verdünnte Lösungen an, dass das Verhältnis des partialen Dampfdruckes zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels gleich dem Verhältnis der aktiven Masse des Lösungsmittels zu seiner ganzen Masse (Gleichung 4) ist. Nach Dolezalek dagegen ist statt der letzten Grösse die Gesamtzahl der an dem Gleichgewicht teilnehmenden Molekeln zu setzen. Wenn wir mit α, β und γ die aktiven Massen des gelösten Stoffes, des Lösungsmittels und ihrer Verbindung bezeichnen, ist nach meiner Theorie der Dampfdruckbruch x des Lösungsmittels gleich:

$$x = \frac{\beta}{\beta + \gamma},$$

während nach Dolezalek:

$$x = \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}.$$

Darin besteht der wesentliche Unterschied zwischen meiner Theorie und der Theorie von Dolezalek; nach meiner Theorie muss ich schliessen, dass man in wässerigen Lösungen, wenn sich der Druck des Wasserdampfes nach der Diagonale ändert, eine bedeutende Affinität

annehmen muss, nach Dolezalek aber findet bei nichtassociierten Flüssigkeiten in diesem Falle keine chemische Wirkung statt.

Nach aller Wahrscheinlichkeit ist zwischen meinen Ansichten und denen von Dolezalek kein so grosser Unterschied vorhanden, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Nach Dolezalek wird der Dampfdruck associierter Flüssigkeiten, zu denen ohne Zweifel auch das Wasser gehört, dadurch erniedrigt, dass diese Association durch die Lösung fremder Stoffe aufgehoben wird. Wenn sich die doppelten Molekeln des Wassers in einfache umwandeln, fällt der Dampfdruck

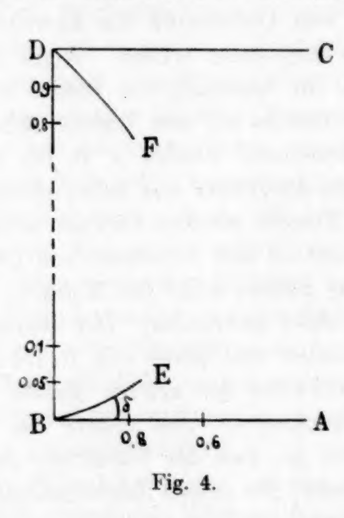


Fig. 4.

nach der Diagonale, wie es beim Lösen von Nichtelektrolyten in Wasser beobachtet wird. Dieses Verschwinden von associierten gleichartigen Molekeln ist aber nichts anderes, als ein Zeichen der chemischen Affinität und ein Resultat der chemischen Wirkung. Bei der Annahme, dass diese Wirkung nach dem Massenwirkungsgesetz in der von mir angenommenen Form stattfindet, kommen wir zu dem Schlusse, dass bei einer grossen Affinität die Association der Molekeln aufgehoben wird und der Dampfdruck in verdünnten Lösungen nach der Diagonale fällt. Für konzentriertere Lösungen und bei einer bedeutenden Affinität wird die Dampfdruckkurve konvex zur Abszissenachse und unter der Diagonale gelegen sein. Zugleich wird auch die Dampfdruckkurve des gelösten Stoffes ihren Charakter ändern; bei einer starken Affinität wird sie konvex sein und bei schwachen Konzentrationen sich einer Geraden nähern, welche einen geringen Winkel mit der Abszissenachse bildet.

Auf Fig. 4 ändert sich der Dampfdruck des Wassers bei $k = 100$ längs einer Kurve, welche mit der Diagonale beinahe zusammenfällt; die Kurve des Dampfdruckes des gelösten Stoffes bildet mit der Abszissenachse den Winkel $\delta = ABE$. Dieser Winkel ist um so kleiner, je grösser die Affinität des gelösten Stoffes zum Lösungsmittel ist. Die Tangente dieses Winkels ist gleich dem Verhältnis des Dampfdruckbruchs zu dem Molenbruch. Wir können eine ganze Reihe von Stoffen anführen, welche unzweifelhaft eine Affinität zu Wasser haben und deren Kurven der Dampfdruckbrüche sehr verschiedene Winkel bilden. Nehmen wir schwache Ammoniaklösungen, deren Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaten ausführlich von Perman[1]) untersucht worden sind; die Linie BE auf Fig. 4 zeigt die Änderungen der Dampfdruckbrüche des Ammoniaks bei 40°. Anderseits nehmen wir eine Reihe von Aminen; die Dampfdrucke ihrer wässerigen Lösungen sind von Doyer[2]) untersucht worden. Die Dampfdrucke reiner Amine bei 60° sind unbekannt; ich habe dieselben nach der bekannten Formel[3]):

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)$$

aus den Siedepunkten der Amine und ihren von Vincent und Chappuis[4]) bestimmten kritischen Temperaturen und Drucken berechnet. Selbstverständlich lassen sich die Dampfdrucke der Amine bei 60° ganz genau nicht berechnen, für unsere Zwecke ist aber die dabei erhaltene Genauigkeit vollkommen genügend. Nach derselben Formel habe ich auch die Dampfdrucke des flüssigen Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen berechnet und für die Dampfdruckbrüche beinahe dieselben Zahlen erhalten.

Bei der Berechnung der Dampfdruckbrüche wurden ungefähr die gleichen Konzentrationen genommen, nämlich die kleinsten nach den Versuchen von Perman; Doyer wandte bei seinen Versuchen schwächere Konzentrationen an, dessenungeachtet stimmen seine Angaben für Ammoniak mit denen von Perman überein.

Die Werte der Tangenten des Winkels oder die Verhältnisse der Dampfdruckbrüche zu den Molenbrüchen der Zusammensetzung sind in der folgenden Tabelle 9 angeführt.

---

[1]) l. c.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 486 (1890).

[3]) Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl., S. 238.

[4]) Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 3. Aufl.

Tabelle 9.

Substanz		tg δ	Beobachter
Ammoniak bei	0°	0·072	Perman
„ „	10	0·082	„
„ „	20	0·097	„
„ „	30	0·114	„
„ „	40	0·131	„
„ „	60	0·172	„
„ „	60	0·155	Doyer
„ „	100	0·221	Sims [1]
Methylamin „	60	0·304	Doyer
Dimethylamin „	60	1·105	„
Äthylamin „	60	1·087	„
Propylamin „	60	4·47	„
Diäthylamin „	60	14·4	„

Wie wir sehen, wird mit dem Steigen der Temperatur von 0° bis 60° die Affinität des Ammoniaks zu Wasser geringer, und der Winkel δ wächst von 4° bis 9°; bei denselben Temperaturen aber wird die Hydratation erster Ordnung beim Übergange vom Ammoniak zu den Aminen bedeutend geringer; für Methylamin ist der Winkel ungefähr 17°, für Dimethylamin und Äthylamin ist dieser Winkel etwa 45°, d. h. die Kurve des Dampfdruckbruches fällt hier mit der Diagonale beinahe zusammen, obwohl die Affinität der gelösten Stoffe zu Wasser nicht gleich Null, sondern noch ziemlich bedeutend ist. Für Propylamin wird die Kurve schon konkav und ist über der Diagonale gelegen, und für Diäthylamin ist sie schon sehr stark konkav. Obgleich hier die Kurven der Dampfdruckbrüche des Wassers und des Amins bedeutend über der Diagonale liegen, findet eine chemische Wirkung in der Lösung ohne Zweifel statt. Für Triäthylamin sind die Kurven bekanntlich stark konkav und die Summe der partialen Dampfdrucke gibt ein Maximum; eine wenn auch sehr schwache chemische Affinität zu verleugnen haben wir aber auch in diesem Falle keinen Grund.

Das Vorhandensein einer Affinität zwischen Wasser und Aminen nach dem Typus der Hydratation erster Ordnung muss man aber nicht mit der elektrolytischen Dissociation, welche in wässerigen Lösungen von Aminen auftritt, verwechseln. Nach Bredig wird die Konstante (100 k) der elektrolytischen Dissociation der Amine bei 25° durch folgende Zahlen ausgedrückt [2]:

---

[1] Lieb. Ann. **118**, 333 (1861).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 289 (1894).

Tabelle 10.

Ammoniak	0·0023
Methylamin	0·050
Äthylamin	0·056
Propylamin	0·047
Dimethylamin	0·074
Diäthylamin	0·126

Daraus sehen wir, dass, obgleich die Konstante der elektrolytischen Dissociation der Amine überhaupt nicht gross ist, sie doch bedeutend höher ist, als die Konstante des Ammoniaks (40 bis 60 mal grösser); ebenso gross wird auch das Verhältnis zwischen den Konstanten der Hydratation zweiter Ordnung für Ammoniak und die Amine sein.

Die Zusammenstellung der Zahlen der Tabellen 9 und 10 berechtigt uns, nach meiner Meinung eine Hydratation nach zwei Typen anzuerkennen; die Hydratation nach dem ersten Typus ist beim Ammoniak stärker, als bei den Aminen, während für die Hydratation nach dem zweiten Typus wir das Umgekehrte beobachten.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Technologischen Instituts.
Januar 1909.

Weitere Beiträge zur Abhängigkeit der Lebensvorgänge von der Temperatur.

Von

Aristides Kanitz.

I.

Nach der stattlichen Reihe der seit meiner kürzlichen Zusammenstellung[1]) erschienenen Arbeiten zu schliessen, ist dieses Thema augenblicklich bei den Physiologen sehr beliebt.

Mehrere unter den Neuerscheinungen [S. S. Maxwell[2]), Keith Lucas[3])] befassen sich mit der genaueren experimentellen Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung im Nerven bei verschiedenen Temperaturen; andre [Bazett[4]), V. J. Woolley[5])] bemühen sich um die exaktere Ermittlung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer (vermutlich) andersartigen Erregung, deren Ergebnis als die Muskelkontraktion bekannt ist. Ch. D. Snyder[6]) gibt eine ausgedehnte Aufarbeitung des nicht unbeträchtlichen, bislang unausgenutzt gewesenen älteren Zahlenmaterials über den letztgenannten Vorgang und über die Teilvorgänge, in welche er aufgelöst zu werden pflegt, wobei dem niemals rastenden Herzmuskel naturgemäss ein breiter Raum eingeräumt wird.

Snyder[7]) zeigt auch an, dass die Resorptionsgeschwindigkeit in tierischen Membranen gleichfalls der *RGT*-Regel folgt. Nach Hans

---

[1]) Arbeiten über die *RGT*-Regel bei Lebensvorgängen, Z. f. Elektroch. **13**, 707 (1907).

[2]) Journ. Biol. Chem. **3**, 359 (1907).

[3]) The temperature-coefficient of the rate of conduction in nerve. Journ. of Physiol. **37**, 112 (1908).

[4]) Journ. of Physiol. **36**, 414 (1908).

[5]) The temperature-coefficient of the rate of conduction and of the latent period in muscle. Journ. of Physiol. **37**, 123 (1908).

[6]) A comparative study of the temperature-coefficients of the velocities of various physiological actions. Amer. Journ. of Physiol. **22**, 309 (1908).

[7]) Der Temperaturkoeffizient der Resorption bei tierischen Membranen. Centralblatt f. Physiol. **22**, 236 (1908).

Przibram[1]) geht dasselbe auch aus einer älteren, die Durchlässigkeit der Pflanzenzelle bei verschiedenen Temperaturen behandelnden Arbeit von T. van Rysselberghe[2]) hervor. Hieran reiht sich auch der Befund von Th. Madsen und M. Nymann[3]) an, wonach die Abtötungsgeschwindigkeit von Bakteriensporen durch Quecksilbersalze im gleich erheblichen Grade von der Temperatur beeinflusst wird. Die aus den Arbeiten von Snyder, van Rysselberghe und Th. Madsen und M. Nymann zu ziehende Folgerung, dass die Permeabilität der Zelle auf chemischen Vorgängen im engeren Sinne beruht, kann der eben erst zur Geltung gelangten Overtonschen Theorie hinsichtlich der Lipoidartigkeit der Plasmahaut recht gefährlich werden.

Weiterhin folgt nach Przibram (l. c. p. 30) auch die Embryonalentwicklung einer ägyptischen Gottesanbeterin, ebenso deren Wachstum bis zur Verwandlung, desgleichen die Verkürzung der Puppenruhe verschiedener Schmetterlinge unsrer Regel.

T. B. Robertson[4]) beweist die Gültigkeit der *RGT*-Regel für den Atemrhythmus des Frosches, was ich nach unveröffentlichten Rechnungen auch für die Atmungsfrequenz der Fische erweitern kann. Nach M. Konopacki[5]) werden vom Regenwurm sowohl bei normaler wie bei der „intramolekularen" Atmung CO_2-Mengen ausgeatmet, die der *RGT*-Regel entsprechen. Für die CO_2-Produktion, für die bekanntlich die Gültigkeit der Regel zuerst erkannt worden ist, lässt sich, wie mir eine Durchsicht der Literatur gezeigt hat, noch aus verschiedenen Publikationen Belegmaterial entnehmen. Die Wiedergabe dieses Belegmaterials kann aber unterbleiben, weil sie nur eine Bestätigung der Gültigkeit der *RGT*-Regel für eine daraufbezüglich bereits bekannte Erscheinungsgruppe bilden würde.

Von dem neuen Standpunkte aus noch nicht betrachtet sind dagegen u. a. die Protoplasmarotation in Pflanzenzellen und die geotropische Präsentations- und Reaktionszeit, womit ich mich in folgendem kurz befassen möchte.

---

[1]) Die Anwendung elementarer Mathematik auf biologische Probleme. Leipzig 1908.

[2]) Influence de la température sur la perméabilité du protoplasme vivant pour l'eau et les substances dissoutes. Rec. inst. botan. Bruxelles **5**, 209 (1902).

[3]) Zur Theorie der Desinfektion, Zeitsch. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten **57**, 388 (1907).

[4]) Sur la dynamique chimique du système nerveux central. Arch. internat. de Physiol. **6**, 388 (1908).

[5]) Über den Atmungsprozess bei Regenwürmern. Bull. internat. de l'acad. de Cracovie. Jg. 1907, 357.

II.

Die Protoplasmaströmung gehört zu den ältesten mikroskopisch wahrgenommenen Lebensvorgängen, Bonaventura Corti (1772/4) hat nach sachverständigem Urteil[1]) das „Phänomen nicht bloss entdeckt, sodern auch in allem Wesentlichen aufgeklärt". So hat er auch schon gewusst, dass die Strömung in der Kälte sehr langsam wird, bzw. ganz aufhören kann.

Jetzt unterscheidet man zweierlei Art von Plasmaströmung: Zirkulation und Rotation. Bei der Zirkulation strömen einzelne Protoplasmapartien in verschiedener Richtung. Bei der Rotation bewegt sich das ganze Plasma in einer Richtung, in der Längsrichtung der Zelle in einem in sich selbst zurückkehrenden Strome. Doch ist diese Abgrenzung keine vollständige, Übergänge von Zirkulation in Rotation kommen auch bei ein und demselben Objekt vor, wenigstens teilweise durch die Änderung der Protoplasmamenge in der Zelle bedingt. Denn — und das ist charakteristisch — die Rotation tritt nur in den Zellen auf, deren Plasmainhalt bis auf einen der Zellmembran anliegenden Plasmaschlauch reduziert ist.

Das Beobachtungsmaterial, das ich verwerte, bezieht sich nur auf die Rotation. Es ist teilweise klassisch, insofern es die Zellen von Nitella syncarpa betrifft, es stammt von C. Nägeli[2]). Das übrige rührt von W. Velten[3]) her.

In Tabelle 1 ist das Ergebnis der Rechnungen zusammengefasst.

Tabelle 1.

Temp.	Sek.	Geschw.	Q_{10}
	Nitella syncarpa.		
1°	60	1·7	
			9·8
5	24	4·1	
			7·7
10	8	12·5	
			4·1
15	5	20	
			1·9
20	3·6	28	
			1·95
26	2·4	42	
			2·6
31	1·5	67	
			3·9
37	0·65	155	

[1]) H. R. Goeppert u. Ferdinand Cohn, Über die Rotation des Zellinhaltes in Nitella flexilis. Bot. Ztg. 7, 703 (1849).

[2]) Die Bewegung im Pflanzenreiche. Beiträge zur wissenschaftl. Botanik, Heft 2 (1860).

[3]) Die Einwirkung der Temperatur auf die Protoplasmabewegung. Flora, 59, 177—182; 193—199; 209—217 (1876).

Temp.	Sek.	Geschw.	Q_{10}
	Vallisneria spiralis.		
	(Stengelparenchymzelle des Blütenstiels.)		
1·25°	45	2·2	
			14·7
3·75	23	4·3	
			3·0
10	11·5	8·7	
			3·0
15	6·6	15	
			1·9
22·5	4·1	24	
			1·4
30	3·2	31	
			1·4
35	2·7	37	
45	Wärmestarre		
	Chara foetida.		
	(Stammzelle nicht fern vom Gipfel.)		
1·25°	20	5	
			3900
2·5	7·1	14	
			2·2
10	3·9	26	
			2·2
15	2·7	39	
			1·6
30	1·3	77·5	
35	1·3	77·5	
41	Wärmestarre		
	Elodea canadensis.		
	(Schmale Stengelparenchymzelle aus der Umgebung des Gefässbündels.)		
2·5°	29·0	3·4	
			3·6
5	21·7	4·6	
			2·3
12·5	11·9	8·4	
			1·3
25	8·7	11·5	
			1·3
35	6·0	16·6	
41	Wärmestarre		

Es bedeutet Temp. die Beobachtungstemperatur, Sek. die Anzahl Sekunden, in welchen ein bestimmter Zellkörper 0·1 mm zurücklegt, Geschw. die Geschwindigkeit in μ/Sekunde, Q_{10} wie gewöhnlich die berechnete Vervielfachung der Rotationsgeschwindigkeit für 10° Temperaturerhöhung.

Man sieht, in allen in Tabelle 1 zusammengefassten Beispielen ist ein Temperaturintervall vorhanden, innerhalb desselben die Plasmarotation der *RGT*-Regel folgt. In einigen Fällen ist allerdings dabei die obere Grenze des Geltungsbereiches auffallend früh erreicht. Die für den Einfluss tiefer Temperaturen kennzeichnende sprunghafte Vergrösserung von Q_{10} ist überall sehr ausgeprägt.

Festzustellen ist noch, dass die Ursache, woraus die Strömung entstand, in der Temperaturabhängigkeit ebensowenig wie in allen übrigen Eigenschaften der Strömung zur Geltung gelangt. Eine Zeitlang galt nämlich die Plasmaströmung als jeder Pflanzenzelle eigen und nach

der Theorie von H. de Vries[1]) für den Stofftransport erforderlich. In Erweiterung andrer früherer Beobachtungen hat es sich dann aber herausgestellt, dass in vielen Fällen die beobachtete Strömung infolge der bei der Präparation des Beobachtungsobjektes erfolgten Eingriffe (Schnitt, Erschütterung, schroffer Temperaturwechsel) auftritt[2])[3]). Die daraus hervorgegangene extreme Auffassung, jede Strömung sei das Ergebnis einer Erregung, ist aber auch als irrig erkannt worden[4]), so dass die Rotation teils als ein normaler (autonomer), teils als ein Erregungs-(aitogener-)Vorgang aufzufassen ist. So ist unter den in Tabelle 1 angeführten Objekten bei der Wasserpest (Elodea) die Rotation sicher ein Erregungsvorgang, sie zeigt aber, wie bereits erwähnt, hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit kein von den übrigen abweichendes Verhalten, es sei denn, dass man Folgerungen aus der Kleinheit des für die Regel gültigen Intervalles ziehen wollte. Bei Elodea und bei den Blättern von Vallisneria ist auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der durch Schnitt hervorgerufenen Strömung näher untersucht worden, und es wird nicht überraschen, dass auch dafür die *RGT*-Regel gilt. So trat im Blatte von Vallisneria (vgl. Kretzschmar, l. c. p. 279) die Strömung bei 12° zehn Minuten nach der Verletzung auf und brauchte 52 Minuten, um einen Weg von 12 cm zurückzulegen, während bei 21° die Rotation sich bereits nach drei Minuten nach der Verletzung eingestellt hatte und zum Durchmessen des 12 cm langen Weges nur 28 Minuten brauchte.

III.

Dass viele Pflanzen, bzw. Pflanzenteile (annähernd) lotrecht emporwachsen, ist kein Zufall, ist vielmehr durch die Gravitation, welche auf das Längewachstum der einander gegenüberliegenden Seiten eines Pflanzenorgans einwirkt, bedingt. Und zwar erfolgt diese Einwirkung in den uns hier interessierenden Fällen dadurch, dass in der Wurzelspitze nicht näher bekannte Vorrichtungen vorhanden sind, welche die Gravitation wahrzunehmen vermögen. Bezüglich der Einzelheiten,

---

[1]) Über die Bedeutung der Zirkulation und der Rotation des Protoplasmas für den Stofftransport. Bot. Ztg. **43**, 1—6, 17—26.

[2]) P. Hauptfleisch, Untersuchungen über die Strömung des Protoplasmas in behäuteten Zellen. Jahrb. wiss. Bot. **24**, 173 (1892).

[3]) P. Kretzschmar, Über Entstehung und Ausbreitung der Plasmaströmung infolge von Wundreiz.

[4]) W. Bierberg, Die Bedeutung der Protoplasmarotation für den Stofftransport in den Pflanzen. Flora **99**, 52 (1908). Zit. nach Ref. der Naturw. Rundsch. **23**, 652 (1908).

wie dieser Einfluss entdeckt und der eingehenderen Beobachtung zugänglich gemacht worden ist, genügt hier die Bemerkung, dass die Methode im wesentlichen von den bekannten Forschungsmethoden nicht verschieden ist, indem sie darin besteht, dass die Versuchsobjekte mittels der Zentrifugalkraft zunächst mehr oder minder der Gravitation entzogen, darauf eine gemessene Zeit deren Einwirkung ausgesetzt werden. Die Grunderscheinung des Geotropismus, wie die Reaktion der Pflanze auf die Gravitation benannt worden ist, wurde bereits Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckt (Knight 1808), mit seiner näheren Aufklärung sind die Botaniker eben zurzeit eifrigst beschäftigt.

Aus dem bereits vorhandenen Beobachtungsmaterial geht hervor, dass die Temperatur sowohl auf die sogenannte „geotropische Präsentationszeit", wie auf die sogenannte „Reaktionszeit" von Einfluss ist. Unter Präsentationszeit wird diejenige minimale Zeit verstanden, während der die Gravitation auf das Untersuchungsobjekt (vorwiegend Keimwurzeln) einwirken muss, damit eine geotropische Reaktion als Nachwirkung wahrnehmbar sei. Als Reaktionszeit wird die Zeit bezeichnet, welche verläuft, bis diese Einwirkung zu einem mit dem freien Auge wahrnehmbaren Erfolg (in Form einer Krümmung des erregten Organs) geführt hat. Individuelle Eigenheiten der Versuchsobjekte spielen bei geotropischen Untersuchungen eine wesentliche Rolle; das zu seiner Ausschaltung verwendete statistische Verfahren ist umständlich und zeitraubend, weshalb das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht gross und sicherlich mit nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehlern behaftet ist, immerhin ist das Ergebnis, welches sich daraus ziehen lässt, ein so eindeutiges, dass ich meine Rechnung nicht nur für meine eigene Belehrung ausgeführt haben möchte.

Sie folgen also in Tabelle 2, zu der nur zu bemerken ist, dass das verwendete Beobachtungsmaterial von H. Bach[1]) (Vicia Faba), bzw. von Fr. Czapek[2]) (Lupinus albus) stammt.

Der bei Vicia Faba aus den Präsentationszeiten bei 20° und 25° sich ergebende sehr hohe Wert für Q_{10} ist sehr wahrscheinlich durch Versuchsfehler bedingt, denn aus den Präsentationszeiten bei 20° und 30° ergibt sich $Q_{10} = 3{\cdot}75$, was unter Berücksichtigung der Natur der Vorgänge, die hier zum Gegenstand einer quantitativen Betrachtung gemacht worden sind, als eine mit den übrigen Q_{10}-Werten befriedi-

---

[1]) Über die Abhängigkeit der geotropischen Präsentations- und Reaktionszeit von verschiedenen Aussenbedingungen. Jahrb. f. wiss. Bot. **44,** 69 (1907).

[2]) Weitere Beiträge zur Kenntnis der geotropischen Reizbewegung. Jahrb. f. wiss. Bot. **32,** 195 (1898). Zitiert nach Bach (l. c. S. 67).

Tabelle 2.

Temper.	Präsent.-Zeit Minuten	Q_{10}	Reakt.-Zeit Minuten	Q_{10}
		Lupinus albus. (Keimwurzel.)		
0°	1080		∞	
		575		
5	45		360	
		2·25		9
10	30		120	
		2·25		2·25
15	20		80	
20	20		80	
30	20		70	
35	25		120	
		Vicia Faba. (Keimsprosse.)		
14°	14		123	
		2·25		1·25
17	11		115	
		3·6		1·7
20	7·5		98	
		6·2		2·3
25	3	3·75	65	
		2·25		1·8
30	2		48	
35	4		81	

gende Übereinstimmung angesehen werden muss. Warum bei Lupinus die Gültigkeit der *RGT*-Regel bereits bei 15° aufhört, lässt sich nicht sagen. Zu bemerken ist allerdings, dass jene Beobachtungen acht Jahre vor den auf Vicia Faba bezüglichen angestellt worden sind, und dass inzwischen die Versuchstechnik sich entwickelt haben wird. Ebenso ist über den Einfluss der Vorgeschichte der Keimlinge auf die Temperaturabhängigkeit ihrer Präsentationszeit nichts bekannt. Es muss deshalb offen gelassen werden, ob das ungleiche Geltungsbereich der *RGT*-Regel eine Arteigenschaft ist. Die Hauptfolgerung, dass die geotropischen Vorgänge mit chemischen Vorgängen in der Pflanze verknüpft sind, kann trotzdem unbedenklich gezogen werden.

Nun hat Fr. Czapek[1]) in Untersuchungen — die zu den interessantesten gehören, welche mir in den letzten Jahren in die Hände gekommen sind — erwiesen, dass es in geotropisch gereizten Wurzelspitzen zu einer Anhäufung oxydativer Abbauprodukte des Tyrosins (wahrscheinlich Homogentisinsäure) kommt, und dass diese Homogentisinsäureanhäufung daher rührt, dass die Oxydase, welche den Weiterabbau der Homogentisinsäure bewirkt, durch ein bei der geotropischen Reizung gebildetes Antiferment gehemmt wird. Der Umstand, dass

[1]) Friedrich Czapek unter Mitwirk. v. Rudolf Bertel, Oxydative Stoffwechselvorgänge bei pflanzlichen Reizreaktionen. Jahrb. f. wiss. Bot. 43, 361 (1906).

die quantitative Bestimmung der Homogentisinsäure verwickelte analytische Operationen erfordert, ferner dass es sich um kleine Mengen und entsprechend kleine Differenzen handelt, macht diese Beweisführung nicht so eindringlich, wie sie im Grunde genommen ist. Durch den Nachweis, dass die *RGT*-Regel für die geotropische Reizreaktion gilt, haben die Forschungen Czapeks eine unabhängige Bestätigung erfahren, insbesondere auch nach der Richtung, dass der von ihm beobachtete spezielle chemische Vorgang keine Begleiterscheinung des physiologischen Hauptvorganges ist.

Wenn ich mich nicht irre, hat G. Bredig Anfang der neunziger Jahre Versuche über den Einfluss der Zentrifugalkraft auf chemische Reaktionen angestellt. Allerdings mit negativem Erfolge. Deshalb ist das Ergebnis, dass die Gravitation auf — allerdings einstweilen von den Lebensvorgängen nicht trennbare — chemische Vorgänge einen Einfluss ausüben kann, auch für die allgemeine Chemie von Interesse.

Dessau, den 28. Februar 1909.

Die Elektrodenpotentiale und die elektrochemischen Reaktionen.

Von

W. Kistiakowsky.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation von S. Arrhenius hat sehr viel zur Entscheidung des alten Streites beigetragen, ob die Ursache der E. K. in den galvanischen Elementen auf Kontakt zwischen Metallen oder auf chemische Vorgänge zurückzuführen sei. Jetzt nehmen wir, modern ausgedrückt, als Ursache der E. K. der galvanischen Elemente, nicht die Diffusion von Elektronen an der Grenze zweier Metalle, sondern die Bildung und Spaltung von Ionen an der Grenze Elektrode—Elektrolyt, oder die Diffusion von Ionen an der Grenze zweier Elektrolyten an.

Der wichtigere dieser Prozesse ist die Bildung, bzw. Spaltung von:

$$Cl_2 + 2\ominus = 2\,Cl'; \qquad Zn - 2\ominus = Zn^{\cdot\cdot}\ ^{1)}.$$

Solche Prozesse können „elektrochemische Reaktionen" genannt werden. Für die elektrochemischen Reaktionen ist die Anteilnahme von Elektronen charakteristisch.

Jeder elektrochemischen Reaktion entspricht bekanntlich ein bestimmtes Elektrodenpotential; und ganz ebenso, wie die algebraische Summe der Elektrodenpotentiale die E. K. der galvanischen Elemente angibt[2]), entspricht die Summe zweier elektrochemischer Reaktionen der im gegebenen Elemente sich abspielenden chemischen Reaktion (Ostwald).

Es ist von höchster Wichtigkeit, die Werte der Elektrodenpotentiale aus der Wärmetönung der entsprechenden chemischen Reaktionen zu berechnen. Die Berechnung dieser Grössen für absolute Elektrodenpotentiale stammt von Ostwald. Solche Berechnungen sind bis jetzt noch nicht systematisch auf das Studium der relativen Elektrodenpotentiale (ε_h) angewandt worden.

---

[1]) Da die Existenz von positiven Elektronen $\oplus$ noch nicht bewiesen ist, so dürfte es vielleicht richtiger sein zu schreiben:

$$Zn - 2\ominus = Zn^{\cdot\cdot}, \text{ anstatt } Zn + 2\oplus = Zn^{\cdot\cdot}.$$

[2]) Mit Korrektion auf die Diffusionskette an der Elektrolytengrenze.

Da zwischen dem ε_h des gegebenen Metalles (Me) und der E. K. des galvanischen Elementes:

Me | 1-norm. Metallionenkonz. $|_b$ 1-norm. Wasserstoffionenkonz. | $H_2(Pt)$

eine sehr geringe Differenz besteht[1]), und die galvanischen Elemente vom Typus des Daniellelementes einen geringen Temperaturkoeffizient der E. K. besitzen, so kann ε_h mit guter Annäherung aus der Wärmetönung der im angeführten Elemente sich abspielenden chemischen Reaktion:

$$1\text{-n. } Me + \text{Wasserstoffionen} = {}^1/_2\, H_2 + \text{Metallionen} + Q$$

berechnet werden[2]). n bedeutet die Wertigkeit des Metalles, Q bedeutet die Wärmetönung.

In nachstehender Tabelle 1 sind in den sechs ersten vertikalen Spalten die Metallionen und die Bildungswärmen in kg kal. wässeriger Lösungen der entsprechenden Salze zusammengestellt ($Q_0 = Q_1 + Q$), wo Q_1 die Bildungswärme der entsprechenden Säuren ist (erste horizontale Reihe). Die siebente vertikale Spalte enthält den berechneten Wert von $Q = Q_0 - Q_1$. Die achte Spalte enthält den berechneten Wert von $\varepsilon_h = \frac{Q}{23{\cdot}1}$. Die neunte Spalte enthält die ε_h-Werte, welche von verschiedenen Forschern bei der Messung von E. K. galvanischer Elemente gefunden sind. Die zehnte die Namen der Beobachter: W. — Wilsmore[3]); M. u. F. — Muthmann und Fraunberger[4]); L. — Le Blanc[5]); C. u. F. — Cofetti und Foerster[6]); K. — Kistiakowsky[7]), (die letzteren Werte sind bei Anwendung meiner Methode[8]) mit rotierenden Elektroden erhalten worden).

Die Daten der Tabelle 1 zeigen, dass die aus den Wärmetönungen berechneten Werte ε_h (Spalte 8) für die Mehrzahl der Metallionen gut mit den beobachteten Werten für ε_h (Spalte 9) übereinstimmen, nur für $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ bekommt man ganz ungenügende Werte.

[1]) Nach der erwähnten Regel ist E. K. $= \varepsilon_h + \Delta\varepsilon + O$, wo $\Delta\varepsilon$ die Korrektion auf die Diffusionskette an der Grenze $|_b$ bedeutet.

[2]) Nach der erwähnten Regel für elektrochemische Reaktionen sind:

$$Me - (-) = \text{Metallionen} + Q_2 \text{ (Wärmetönung)},$$
$$\text{Wasserstoffionen} + (-) = {}^1/_2\, H_2 \qquad - Q_3 \text{ (Wärmetönung)},$$
$$\overline{Me + \text{Wasserstoffionen} = {}^1/_2\, H + \text{Metallionen} + Q, \text{ wo } Q = Q_2 - Q_3.}$$

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 318 (1900).

[4]) Sitzungsber. d. Bayer. Akad. **34**, 201 (1904).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 343 (1893).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2934 (1905).

[7]) Bis jetzt noch nicht publiziert.

[8]) Z. f. Elektroch. **14**, 113 (1908).

Tabelle 1[1]).

Kation / Anion		$Q_0 = Q + Q_1$ in kg kal.					7.	8.	9.[2])	10.[2])
		Cl'	Br'	J'	NO_3'	$\frac{1}{2}SO_4''$	Q in kg kal.	$\varepsilon_h = \frac{Q}{23{\cdot}1}$ Volt	ε_h in Volt beobachtet	Beobachter
$H^{\cdot}$	$Q_1 =$	39·3	28·3	13·1	49·0	107·0	0	0	0	—
$K^{\cdot}$	ber.	101·2	90·2	75·0	110·9	168·9	61·9	2·7 [?][1])	—	—
	beob.	101·2	90·0	75·0	111·0	169·0				
$Na^{\cdot}$	ber.	96·6	85·6	70·4	106·3	164·3	57·3	2·5 (?)	—	—
	beob.	96·4	85·6	70·3	106·3	164·5				
$Li^{\cdot}$	ber.	102·2	—	—	111·9	169·9	62·9	2·7 (?)	—	—
	beob.	102·2			111·9	170·0				
$\frac{1}{2}Sr^{\cdot\cdot}$	ber.	97·9	86·9	—	107·6	—	58·6	2·5 (?)	—	—
	beob.	97·9	86·9		107·6					
$\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}$	ber.	93·7	82·7	67·5	103·4	161·4	54·4	2·4 (?)	—	—
	beob.	93·6	82·7	67·5	103·3	161·6				
$\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot}$	ber.	93·5	82·5	67·3	103·2	161·2	54·2	2·39 (?)	1·49	W.
	beob.	93·6	82·5	67·3	103·2	161·3				
									Tab. 2	K.
$\frac{1}{3}Al^{\cdot\cdot\cdot}$	ber.	79·3	68·3	53·3	—	—	40·0	1·74 (?)	1·28	W.
	beob.	79·3	68·3	53·3						
$\frac{1}{2}Mn^{\cdot\cdot}$	ber.	64·0	—	—	—	131·7	24·7	1·06	1·08	W.
	beob.	64·0				131·9				
$\frac{1}{2}Zn^{\cdot\cdot}$	ber.	56·4	45·4	30·2	66·1	124·1	17·1	0·74	0·77	W.
	beob.	56·4	45·4	30·2	66·1	124·3				
$\frac{1}{2}Cr^{\cdot\cdot}$		—	—	—	—	—	—	—	0·48	K.
$\frac{1}{2}Fe^{\cdot\cdot}$	ber.	50·3	39·3	24·1	—	118·0	11·0	0·48	0·34	W.
	beob.	50·0	40·4	23·2		117·8				
									0·66	M. u. F.
									0·43—0·50	K.[3])
$\frac{1}{2}Cd^{\cdot\cdot}$	ber.	48·8	37·8	22·6	58·5	116·5	9·5	0·41	0·42	W.
	beob.	43·1	37·8	23·9	58·1	116·0				
$\frac{1}{2}Co^{\cdot\cdot}$	ber.	47·4	—	—	—	115·1	8·1	0·35	0·23	W.
	beob.	47·4				115·2				
									0·45	L.
									0·52	C. u F.

[1]) Das Fragezeichen deutet die geringe Wahrscheinlichkeit an, dass durch Messung der E. K. galvanischer Elemente mit entsprechenden Metallelektroden (*Na—Al*) die Grösse je direkt bestimmt werden könnte.

[2]) Die Ursachen des Auseinandergehens der Versuchsergebnisse verschiedener Forscher sind in meiner Abhandlung „Zur Methodik der Messung von Elektrodenpotentialen", näher diskutiert. Siehe auch die Angaben der „Potentialkommission (R. Abegg, F. Auerbach, R. Luther)", Z. f. Elektroch. **15**, 62 (1909) usw.

[3]) Richards u. Behr 0·43 bis 0·47; Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 301 (1907).

Tabelle 1 [Fortsetzung] [1]).

Kation / Anion		$Q_0 = Q + Q_1$ in kg kal.					7.	8.	9. [2])	10. [2])
		Cl'	H_2'	J'	NO_3'	$^1/_2 SO_4''$	Q in kg kal.	$\varepsilon_h = \frac{Q}{23·1}$ Volt	ε_h in Volt beobachtet	Beobachter
$^1/_2 Ni^{··}$	ber.	46·9	—	—	—	114·6	7·6	0·33	0·23	*W.*
	beob.	46·9				114·7			0·6	*M.u.F.*
$^1/_2 Sn^{··}$		40·6	—	—	—	—	1·3	0·05	0·19	*W.*
Tl	ber.	38·5	—	—	48·2	106·2	— 0·8	—0·03 [3])	0·33	*W.*
	beob.	38·5			48·2	106·2				
$^1/_2 Pb^{··}$	ber.	38·3	27·3	—	48·0	—	— 1·0	—0·04	0·15	*W.*
	beob.	38·0	27·3		48·9					
$^1/_2 Cu^{··}$	ber.	31·3	20·3	—	41·0	99·0	— 8·0	—0·34	— 0·33	*W.*
	beob.	31·4	20·5		41·2	99·2				
$^1/_2 Hg^{··}$		25·0	—	—	—	—	— 14·3	—0·62	— 0·75	*W.*
Ag·	ber.	—	—	—	23·3	81·3	— 25·7	—1·11 [4])	— 0·77	*W.*
	beob.				23·3	79·2				

Ausgehend von der allgemein bekannten Tatsache, dass metallisches Magnesium in den meisten Neutralsalzlösungen unter Wasserstoffabscheidung Wasser zersetzt, und Aluminium aus wässerigen alkalischen Lösungen Wasserstoff ausscheidet, suchte ich die ε_h-Werte für *Al* und *Mg* unter der Voraussetzung zu berechnen, dass sie den Wärmetönungen der Zersetzung des Wassers durch *Mg* und *Al* entsprechen:

$$(A_1) \cdots {}^1/_2\, Mg + H_2O = {}^1/_2\, Mg(HO)_2 + {}^1/_2\, H_2 + 40·28 \text{ kg kal.},$$

$$(A_2) \cdots {}^1/_3\, Al + H_2O = {}^1/_6\, Al_2(HO)_6 + {}^1/_2\, H_2 + 30·62 \text{ kg kal.}$$

Hieraus berechne ich für das ε_h des *Mg* $\varepsilon_h = \frac{40·28}{23·1} = 1·74$ Volt und für Aluminium $\varepsilon_h' = \frac{30·62}{23·1} = 1·32$ Volt. Beide berechneten Werte unterscheiden sich wenig von direkt beobachteten: für *Mg* habe ich den maximalen Wert der ε_h gleich 1·69 Volt gefunden (in $C_2H_2O_4$-Lösungen, siehe Tabelle 2), für Aluminium liegt die Angabe

[1]) Siehe Fussnote 1 auf voriger Seite.

[2]) Siehe Fussnote 2 auf voriger Seite.

[3]) Es scheint, dass zur Berechnung von ε_h für *Tl*-Elektrode man die Wärmetönung für die Bildung des ungelösten Niederschlages nehmen muss, dann beträgt Q etwa 9 kg kal. und $\varepsilon_h = 0·38$ Volt.

[4]) Noch unerklärte Abweichung.

von Wilsmore 1·28 Volt vor (siehe Tabelle 1). Somit unterscheiden sich Elektroden aus metallischem *Mg* und *Al* wesentlich von Elektroden aus Schwermetallen. Die elektrochemischen Reaktionen für solche wasserzersetzende Elektroden sind:

$$(B_1) \cdots {}^1/_2\, Mg + HO' - \ominus = {}^1/_2\, Mg(HO)_2 \text{ (Niederschlag)},$$
$$(B_2) \cdots {}^1/_3\, Al + HO' - \ominus = {}^1/_6\, Al_2\,(HO)_6 \text{ (Niederschlag)}.$$

Es wäre noch zu beweisen, dass den elektrochemischen Reaktionen (B_1) und (B_2) der *Mg*-, bzw. *Al*-Elektrode der galvanischen Elemente:

$$Mg \mid \text{Wasser} \mid \text{Wasserstoffion} \mid H_2(Pt),$$
$$Al \mid \text{Wasser} \mid \text{Wasserstoffion} \mid H_2(Pt)$$

die chemischen Reaktionen (A_1) und (A_2) entsprechen. Dazu schreiben wir die elektrochemische Reaktion an der Grenze $(Pt)H_2$ | Wasserstoffion, an der in diesem Falle Wasserstoff unter Wasserzersetzung in Freiheit gesetzt wird:

$$(C) \cdots H_2O + \ominus = {}^1/_2\, H_2 + HO'.$$

Durch Addition der Gleichung (B_1) und (C) erhält man die Gleichung (A_1) und durch Addition der Gleichungen (B_2) und (C) bekommt man die Gleichung (A_2).

Hieraus folgt unmittelbar, dass die *Mg*-, bzw. *Al*-Elektroden die Eigenschaften von Gaselektroden (Wasserstoff- oder Sauerstoffelektroden) besitzen müssen, d. h. ihr ε_h von der Metallionenkonzentration unabhängig, dafür aber von der $H^{\cdot}$ und HO'-Konzentration abhängig sein muss; ausserdem muss es, wie bei *Pt*, von den reduzierenden, bzw. oxydierenden Eigenschaften des Elektrolyten abhängen. Folgende Tabelle 2 enthält die ε_h für *Mg*-Elektroden, die ich nach meiner Methode an rotierenden Elektroden gemessen habe [1]).

Tabelle 2.

Elektrolyt in Normalkonzentration	ε_h in Volt	Elektrolyt in Normalkonzentration	ε_h in Volt
$K_2C_2O_4$	1·69	KNO_3	1·40
K_2CO_3	1·62	$BaCl_2$	1·41
$NH_4 . CHO_2$	1·64	$KClO_3$	1·39
$MgSO_4$	1·59	$K_2S_2O_8$	1·40
K_4FeCy_6	1·52	KCl	1·40
KJ	1·53	$MgCl_2$	1·37
K_2SO_4	1·49	NH_4NO_3	1·27
$NaBr$	1·47		

Deutlich ist aus der Tabelle zu ersehen, dass ε_h für *Mg* nicht von der *Mg*-Ionenkonzentration abhängt; dafür erreicht aber in reduzieren-

1) Z. f. Elektroch. **14**, 113 (1908).

den Elektrolyten das ε_h für *Mg* die höchsten Werte, in oxydierenden die niedrigsten.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation von S. Arrhenius schliesst die Möglichkeit aus, das Auftreten der E. K. in galvanischen Elementen durch Kontakt zwischen Metallen zu erklären.

2. Wie es eine Bezeichnung „Elektrodenpotential" für den Potentialabfall an der Grenze von Metall und Elektrolyt gibt, so empfiehlt sich die Einführung einer Bezeichnung „Elektrochemische Reaktion" für Prozesse, die sich an der Berührungsstelle des Metalles mit dem Elektrolyten abspielen.

3. Ausser den gewöhnlichen elektrochemischen Reaktionen, der Form:

$$1\text{-n.}\ Me - \ominus = Me^{\cdot},$$

verlaufen an Elektroden aus metallischem Magnesium, Aluminium und wahrscheinlich Chrom (in aktivem Zustand) die elektrochemischen Reaktionen nach folgendem Schema:

$$1\text{-n.}\ Me + HO' - \ominus = Me(HO)_n.$$

4. Werden diese elektrochemischen Reaktionen je nach dem Metall der Berechnung von ε_h zugrunde gelegt, so resultiert eine befriedigende Übereinstimmung der aus der Wärmetönung berechneten und direkt beobachteten ε_h-Werte.

The use and abuse of the ionic theory[1]).

By

Gilbert Newton Lewis.

Twenty-five years have elapsed since Arrhenius advanced the theory that acids, bases and salts in aqueous solution are dissociated into their constituent ions. Now that the storm of contention aroused by this doctrine is clearing, it may not be inappropriate to consider in cooler blood this proposition of Arrhenius, to reinspect the foundations, and to weigh without prejudice the pros and cons, the successes and failures of the ionic theory.

To show that an electrolyte in solution suffers a change analogous to dissociation, Arrhenius brought forward evidence of three different kinds. First, he pointed out that the various methods of determining molal concentration in solution (freezing point, boiling point, vapor pressure, osmotic pressure), all of which are identical in principle and yield nearly identical results, indicate that in a salt solution the number of molecules dissolved, or less hypothetically the number of mols, is greater than the number calculated from the simple chemical formula of the salt.

The second argument rests upon the observation that in an aqueous solution of a strong electrolyte the properties are purely additive. Thus a dilute solution of hydrochloric acid has no properties which are peculiarly its own. It tastes sour, turns litmus red, dissolves metals, inverts sugar, and possesses a number of other well known properties, all of which are possessed in some degree by every acid. Moreover, it precipitates silver and mercurous salts, and exhibits other properties which are found in all chloride solutions. In other words, the solution has no properties which are not included in one of two distinct sets, one possessed by all acids, and one by all chlorides. So it seems natural to regard this solution as a mixture of two substances, hydrogen ion, which is present in all acids, and chloride ion, which is present in all chlorides. To illustrate this additive property let me perform

[1]) An address before the Amer. Chem. Soc., December 1908.

this simple and familiar experiment. Here are two solutions in alcohol, one containing cobalt nitrate, the other an equivalent amount of cobalt chloride. One is red, the other a brilliant blue. On pouring these two into equal large volumes of water, the difference in color disappears and both assume the pink color which is typical of dilute aqueous cobalt solutions. Here again are three copper salts, nitrate, chloride, and bromide, which in alcohol are respectively blue, green and dark brown, but when poured into equal volumes of water all show the same blue color of the cupric ion.

Finally, the third main argument in favor of ionization is derived from the electrical properties of solutions. Some fifty years ago Clausius believed that the conduction of electrical current in electrolytes affords sufficient evidence to show a dissociation into ions. Whether or not we accept this proof, which is perhaps a little metaphysical, other experimental facts such as Kohlrausch's law of the additivity of conductivities at infinite dilution, the agreement between conclusions drawn from conductivity and transference experiments, and the coincidence in the degree of dissociation calculated from conductivity and from freezing point, all give strong support to the theory of ionic dissociation.

Unfortunately, some over-enthusiastic advocates of the ionic theory, not content with this solid evidence, have superimposed on the theory other extraneous speculations which, when later discredited, have in some quarters brought the parent theory into disrepute. For example, I may mention the dictum that all chemical reactions in aqueous solutions are ionic in character, a notion which not only is intrinsically improbable from theoretical grounds[1]) but has been refuted experimentally by the experiments of Kahlenberg and others. Some too zealous ionists have applied the theory to highly concentrated solutions, without making allowances for the deviations from the laws of the perfect solution which are to be expected there. It would be absurd to class as a dilute solution one which is five or ten times molal, yet we see attempts to apply to a pair such as sodium and potassium nitrates the law of solubility lowering which has been obtained for ideal solutions.

In justice to the author of the ionic theory, it should be noted that he has had no part in these attempts to stretch the theory beyond its elastic limit. In his papers on this subject, brief as they have been

---

[1]) See Bodländer, Z. f. Elektroch. **10**, 604 (1904); Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 706 (1905); Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 903 (1906).

Arrhenius has with great fairness and extraordinary acumen stated, as far as our present limited knowledge permits, the truth, the whole truth, and nothing but the truth about ionic dissociation.

Against the excess of zeal in some advocates of the theory may be balanced the dogmatism of others who for a priori reasons have declared it absurd that a substance like potassium chloride, bound together presumably by an enormous affinity, could break spontaneously into its constituent parts. Instead of attempting to refute such circular reasoning, let us return rather to the consideration of that experimental material upon which are based the three main arguments for the ionic theory. Here a careful scrutiny reveals facts which, disconcerting as they may be, no fair advocate of ionic dissociation can afford to ignore.

The first of these unpleasant facts is that the values for the degree of dissociation of strong electrolytes calculated on the one hand from freezing points, and on the other from conductivities, while usually fairly concordant, frequently differ by an amount far greater than the experimental error. For half normal solutions of lithium chloride, magnesium chloride and calcium ferrocyanide[1]) the degrees of dissociation calculated from the freezing points are 94%, 99%, and 2%, while from conductivities we calculate 71%, 62% and 20% respectively. Of course these are moderately concentrated solutions and at higher dilutions the discrepancies become less. Moreover it is not unlikely that the attempts to explain such facts, by assumptions of hydration, association and the like, may ultimately be successful, but in the meantime these facts cannot be neglected.

In the second place, the additivity of the properties of electrolytic solutions, striking as it is, seems to prove too much. If it is an argument for the dissociation of electrolytes, it seems to be an argument for complete dissociation. Why should the properties of a normal solution of potassium chloride be simply those of potassium and chloride ions if, as measurements of conductivity show, it is 25% undissociated? Why should the undissociated part have no individual properties of its own? It is easy to see why completely dissociated acids and bases should give the same heat of neutralization, since we regard this heat as simply due to the union of hydrogen and hydroxide ions, but half-normal potassium and sodium hydroxides give essentially the same heat of neutralization with an acid, although they are 20% undissociated. Half-normal barium hydroxide gives the same, although 40% undisso-

[1]) For the data here used concerning the ferrocyanides I am indebted to Dr. John Johnston, whose measurements are shortly to be published.

ciated. Copper sulphate as dilute as one tenth normal is still more than half undissociated, but its color is practically the pure color of cupric ion. Indeed in all the strong electrolytes the partial volume, heat capacity, internal energy, viscosity, refractive index, rotatory power, in fact practically all the significant physical properties of the undissociated part of the electrolyte seem practically identical with the properties of the constituent ions. If we had no other criterion for the degree of dissociation, these facts would undoubtedly lead us to regard salts, up to a concentration of normal or half normal, as completely dissociated.

Finally, the phenomena of electrical conduction present several puzzling, and as yet unexplained, features. For example[1]), attention has recently been called to the interesting fact that the two ions which in aqueous solution possess by far the greatest mobility, are the ions of water itself, hydrogen and hydroxide. This might possibly be regarded as chance if it had not also been found that in other solvents a similar condition exists. Thus in methyl alcohol, the methylate ion moves with unusual velocity. To explain this curious fact, it has been suggested that the ions of the solvent have a mode of progress different from that of other ions, due to ability to pass virtually through the molecules of solvent. This view, in a certain sense, requires a return to a modified Grothuss theory, and if accepted necessitates the conclusion that the process of conduction is not quite so simple as it may have seemed to the original advocates of the ionic theory.

Perhaps the most vulnerable point in the whole armor of the ionist is reached when we attempt to apply the mass law to the dissociation of strong electrolytes. The mass law derived rigorously only for the perfect solution could hardly be expected to be exactly true in the case of actual solutions. We might therefore expect certain small deviations from the mass law, but are in no way prepared for the startling discrepancies which are in fact observed. This discrepancy is sufficiently marked in the case of the salts of the simplest type, like potassium nitrate or sodium chloride, but is most striking in the case of some salts of a higher type. The following table gives for three electrolytes the values of the "mass law constant" (K) at different molal concentrations (C). We see that when the concentration changes one thousand fold, K changes one hundred fold in the case of potassium

[1]) Danneel, Z. f. Elektroch. **11**, 249 (1905); Tijmstra, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 345 (1904); Dempwolff, Physik. Zeit. **5**, 637 (1904).

chloride and one million fold in the case of potassium ferrocyanide! For the weak electrolyte, acetic acid, it is a real constant.

Acetic Acid		KCl		$K_4Fe(CN)_6$	
C	*K*	*C*	*K*	*C*	*K*
0·001	0·00177	0·0001	0·0075	0·0005	0·7
0·004	0·00180	0·001	0·035	0·002	18·0
0·01	0·00179	0·01	0·132	0·012	1171·0
0·02	0·00179	0·1	0·495	0·1	41190·0
0·1	0·00180	1·0	2·22	0·4	842100·0

This extraordinary divergence from the mass law, of which I have chosen the most extreme case known in aqueous solution, is however found to an even more startling degree in the case of non-aqueous solutions. To the extremely bizarre conductivity curves there obtained few have had the temerity to apply in full the principles derived from the ionic theory. Nevertheless we are beginning to realize that the phenomena of aqueous solutions are but special instances of the widely varying phenomena occurring in other solvents; and it seems unlikely that a satisfactory understanding of the behavior of aqueous solutions can come except through a careful study of non-aqueous solutions. At present our quantitative knowledge of such solutions is extremely limited, and does not encourage the belief that we have in any sense a final answer to the problem of solutions.

These then are some of the weak points of the ionic theory as it stands today. If the case were to rest here I am afraid it would be difficult to bring in a verdict for the theory of dissociation. Indeed many scientists, on the basis of such evidence, have decided to close the hearing and to class the ionic theory with other ingenious hypotheses that have failed to stand the test of experience. But these men have not applied the one criterion by which in the end every scientific proposition must be judged, the test of serviceability. After all, what have we said except that the ionic theory is not complete? But perfection is rare in the science of chemistry. Our scientific theories do not as a rule spring full-armed from the brow of their creator. They are subject to slow and gradual growth, and we must candidly admit that the ionic theory in its growth has reached the „awkward age“. Instead, however, of judging it according to the standard of perfection, let us simply ask what it has accomplished and what it may accomplish in scientific service.

When we examine a little more critically the unfavorable features which we have mentioned, we find that they enter chiefly in the appli-

cation of the theory to strong electrolytes. If we consider the weak electrolytes, like ammonia, acetic acid and most of the organic substances of which a large number have been investigated, we find a remarkably satisfactory state of affairs. For these the mass law has generally been shown to hold with remarkable accuracy. Indeed it is hardly too much to say that every prediction from the ionic theory has been quantitatively verified for all the weak elektrolytes which have been carefully investigated. The degrees of dissociation obtained in different ways are in complete accord; the properties are additive only just in as far as the electrolytes are ionized; the electrical properties seem entirely normal. Here then is an enormous field in wich the whole theory of Arrhenius may be quantitatively applied, with perfect safety, to a wide variety of problems.

Again, in the case of strong electrolytes at high dilution, the theory of ionic dissociation is completely in accord with all known facts. The agreement between transference numbers measured directly and those calculated from the conductivities at infinite dilution is eminently satisfactory. There can hardly be any question that with increasing dilution the ratio of the molal concentration to that calculated if no dissociation is assumed approaches just 2 for binary, and just 3 for ternary salts. Is there any other hypothesis which will account for this cardinal fact?

Any valid criticism of the ionic theory must therefore be based upon its application to solutions of strong electrolytes at moderately strong concentrations. Here the problem is unquestionably one of great difficulty. Even the simple question of determining the true degree of dissociation is one which still permits much divergence of opinion. One of the suggestions which has been made to account for some of the anomalies of the strong electrolytes is that, owing to the change in the mobility of the ions with the concentration, the conductivity is not a correct measure of the degree of dissociation. In some cases, especially in the case of the hydrogen ion, this supposition has indeed been definitely verified[1]. Yet in the majority of cases it seems very unlikely that we may thus explain the extraordinary discrepancies such as those that I have pointed out in the application of the mass law to strong electrolytes. I have shown in another place that while conductivity may not indeed be an absolutely reliable measure of the concentration of the ions, it furnishes nevertheless the only way that we have of determining them. Every other method which has been used gives a measure, not of the real concentrations, but rather of the esca-

[1]) Noyes and Sammet, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 944—968 (1902).

ping tendency, or activity, which may not in all cases be proportional to the concentration. I believe that we shall make no great error in assuming that the degree of dissociation calculated from the conductivities is in most cases substantially correct and that the lack of fulfillment of the requirements of the mass law for strong electrolytes is due to deviation of one or more of the dissolved substances from the laws of the perfect solution. This assumption is by no means inherently improbable. In fact, in the case of many non-electrolytes we find marked deviations from the ideal laws even at small concentrations.

If we must conclude that one of the substances present in a solution of an electrolyte is abnormal in its behavior, we are inclined at first to suspect the ions, which on account of their peculiar electrical condition might be expected to differ materially from ordinary substances. But this view proves to be untenable. As far as we can judge, the ions seem to obey, at least to a fair degree of approximation, the laws of the perfect solution, and thus we are forced to place the responsibility for the observed anomalies chiefly upon the undissociated part of the electrolyte.

The correctness of this idea may be tested by applying the simple laws of solutions to those cases where the properties of the undissociated substances may be eliminated from consideration. Every such test which our present experimental knowledge permits, substantiates this hypothesis. Thus, for example, when we consider the equilibrium between a dissolved salt and the ions in its saturated solution, we need not consider the undissociated portion, and, assuming that the ions are normal in behavior, we are led at once to the principle of the constancy of the solubility product, the substantial correctness of which has been demonstrated by the experiments of Noyes, and the more recent work of Stieglitz[1]. An entirely similar method which depended upon the elimination of the undissociated electrolyte was employed by Rothmund[2] in his study of the dissociation of picric acid.

Another deduction which is similarly justified is that the product of the hydrogen and hydroxide ion concentrations is a constant in any dilute aqueous solution, and this important constant has been obtained by several independent methods, all in excellent agreement. Finally the Nernst equation for the electromotive force of a concentration cell gives very satisfactory results when we consider only the ion concen-

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 946 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 827 (1904).

trations. If, however, we apply an equation similarly obtained to the undissociated portion of the electrolyte we obtain results which are by no means corroborated by experiment.

A few years ago[1]) I had occasion to make a calculation which involved simultaneously the application of all of the principles which I have just enumerated, the Nernst equation, the solubility product, the dissociation constant of water. By the aid of these it was possible to calculate from the decomposition pressure of silver oxide the potential of the oxygen electrode. The potential thus obtained differed more than one tenth of a volt from the value previously accepted, but was in perfect agreement with the results of the independent investigations published during the same year by Haber[2]) and by Nernst[3]). The calculation would obviously have been vitiated if any one of the principles used had been unreliable.

To review the service rendered by these simple generalizations deduced from the ionic theory would be to summarize a very considerable part of the exact work in physical chemistry published during the past two decades. In the study of chemical equilibrium and reaction velocity, especially in the process of rationalizing quantitative analysis, these principles are of daily service.

While therefore many difficult problems relating to the application of the ionic theory remain to be solved, this theory must even at the present time be regarded as established on a sound working basis. Advance will come through the exact quantitative study of the properties of aqueous, and especially of non-aqueous, solutions. After this work is completed it is not improbable that our views of the nature of solutions will be greatly changed, but I venture to predict that the later and better theories will not be substitutes for but rather developments of the simple hypothesis of Arrhenius.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 465 (1906).
[2]) Thermodynamik techn. Gasreaktionen (1905).
[3]) Götting. Nachr. 1905, 1.

Das Wesen der Entwicklungserregung des tierischen Eies.

Von
Jacques Loeb.
(University of California, Berkeley, Cal.)

1. Das unbefruchtete tierische Ei geht in der Regel rasch zu Grunde, während die Entwicklungserregung nicht nur das Leben des individuellen Eies erheblich verlängert, sondern eine Reihe von Generationen ins Leben ruft. Die Biologie hat deshalb ein Recht, in dem Vorgang der Entwicklungserregung eins ihrer fundamentalsten Probleme zu sehen. In der Natur wird die Entwicklungserregung durch ein Spermatozoon bewirkt, das selbst ein lebendes Gebilde ist. Seine chemischen Analysen geben uns bis jetzt nicht den geringsten Anhaltspunkt für die Lösung des Rätsels der Entwicklungserregung. Wir müssen deshalb für diesen Zweck einen synthetischen Weg einschlagen. Dieser besteht in der Nachahmung der Wirkung des Spermatozoons durch bekannte chemische oder physikalische Agentien und der weiteren Analyse ihrer Wirkungsweise. Es ist mir vor zehn Jahren gelungen, die Wirkung des Spermatozoons auf das Ei durch äussere Eingriffe zu ersetzen, und die Bildung von Larven aus den unbefruchteten Eiern des Seeigels zu erzielen. Kurz darauf gelang mir dasselbe für die Eier von Seesternen, von Würmern und von Mollusken. Damit war erwiesen, dass der Ersatz des Spermatozoons durch chemische und physikalische Agentien möglich und der vorhin erwähnte synthetische Weg gangbar ist[1]).

Wenn ein Spermatozoon in das Ei eintritt, so tritt bei den Eiern vieler, aber nicht aller Tiere, fast momentan eine charakteristische Erscheinung ein, nämlich die Bildung der sogenannten Befruchtungsmembran. Der Mechanismus dieses Vorganges besteht in der Bildung sehr zahlreicher, winziger Tröpfchen einer kolloidalen Substanz an der Oberfläche des Eies. Diese Tröpfchen nehmen an Volumen zu (durch Absorption von Seewasser), und ihr flüssiger Inhalt fliesst zu

---

[1]) Untersuchungen über die künstliche Parthenogenese, Leipzig 1906.

einer kontinuierlichen Masse zusammen, während ihre Oberfläche zu einer straffen kontinuierlichen Membran — der Befruchtungsmembran — erhärtet. Es ist aber auch möglich, dass die letztere schon im unbefruchteten Ei vorgebildet ist, nämlich in der Form einer nach dem Gibbsschen Prinzip gebildeten Oberflächenlamelle. Es handelt sich also im wesentlichen bei der Membranbildung um eine Verflüssigung oder Imbibierung einer an der Oberfläche des Eies gelegenen kolloidalen Substanz infolge des Eintretens des Spermatozoons in das Ei.

Es stellte sich nun in meinen Versuchen heraus, dass der Prozess der Membranbildung, den man bis dahin für etwas sehr nebensächliches bei der Entwicklungserregung gehalten hatte, der wesentlichste Schritt bei diesem Vorgang ist. Für manche Eier ist nämlich weiter nichts nötig als die künstliche Hervorrufung des Membranbildungsprozesses, um die Eier zu veranlassen, sich zu normalen Larven zu entwickeln. Das ist beispielsweise der Fall bei den Eiern des Seesternes und gewisser Würmer, z. B. Polynoe und Thalassema. Bei den Eiern andrer Tiere z. B. der Seeigel, ist oft noch ein zweiter Eingriff zur Erzielung normaler Larven nötig. Das rührt daher, dass mit dem Prozess der Membranbildung eine schädliche Nebenwirkung verknüpft ist, von dem die Eier sich erst erholen müssen, ehe sie sich entwickeln können. Wir wollen die Mittel, welche die künstliche Membranbildung und damit die Entwicklung des unbefruchteten Eies veranlassen, der Reihe nach besprechen. Dabei werden wir wesentlich die Erfahrungen am Seeigel zugrunde legen.

2. Bringt man die unbefruchteten Eier des Kalifornischen Seeigels Strongylocentrotus purpuratus bei 15° etwa $1^1/_2$ bis 2 Minuten in eine Mischung von 50 ccm Seewasser und 3 ccm $^1/_{10}$-norm. Buttersäure (oder einer andern einbasischen Fettsäure) so bilden alle Eier nach der Übertragung in normales Seewasser eine typische Befruchtungsmembran. Die Membran bildet sich nicht, während die Eier in dem sauern Seewasser sind, sondern erst nachdem sie in das normale (schwach alkalische) Seewasser zurückgebracht sind. Ich habe nun die Wirksamkeit verschiedener Säuren auf die Membranbildung untersucht[1]) und gefunden, dass hier ein merkwürdiger Einfluss der chemischen Konstitution vorliegt, der für die physikalische Chemie von Interesse sein dürfte. Bestimmt man nämlich die minimale Konzentration der Säure, welche für die Hervorrufung der Membranbildung nötig ist, so findet man, dass diese in der Reihe der einbasischen Fettsäuren mit der Zunahme der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül abnimmt, wie

[1]) Biochemische Zeitschrift 15, 254 (1909).

die folgende Tabelle zeigt. In diesen Versuchen war die Säure nicht mit Seewasser, sondern mit $^1/_2$-norm. *NaCl* Lösung gemischt, welche mit dem Seewasser nahezu isosmotisch ist.

Die erste vertikale Reihe der folgenden Tabelle gibt an, wie lange die Eier in der Säure verweilt hatten; die andern vertikalen Reihen geben den Prozentsatz der Eier an, welche nach dieser Exposition Membranen bildeten.

Expositions-dauer	in $^1/_{1000}$-norm.					
	Ameisen-säure	Essig-säure	Propion-säure	Butter-säure	Capryl-säure	Nonyl-säure
1 Min.	0 %	0 %	0 %	0 %	10 %	100 %
1½ „	0	0	0	$^1/_{10}$	80	
2 „	0	0	$^1/_{10}$	10	100	
2½ „	0	$^1/_4$	20	40		
3 „	0	5	50	90		
3½ „	1½	60		95		
4 „	30		75	100		
4½ „	90					
5 „	100					

Ähnliche Beziehungen findet man in der Reihe der Oxysäuren, soweit sie untersucht wurden: β-Oxybuttersäure war wirksamer als Oxypropionsäure. Die Oxysäuren sind alle weniger wirksam als die entsprechenden einfachen Fettsäuren. Die Oxyisobuttersäure (mit verzweigter Kohlenstoffkette) war weniger wirksam als die β-Oxybuttersäure mit unverzweigter Kette. Alle diese Daten weisen auf eine merkwürdige Analogie des konstitutiven Einflusses bei den Säuren mit demjenigen bei den Alkoholen hin, wie er in den Versuchen über Narkose von Overton und über Cytolyse von Fühner und Neubauer zutage tritt.

Von grösserem Interesse ist vielleicht die folgende Tatsache, nämlich dass die starken Mineralsäuren wie *HCl*, H_2SO_4 und HNO_3 und ferner die zwei- und dreibasischen organischen Säuren eine viel geringere Wirksamkeit für die Hervorrufung der Membranbildung besitzen, als die einbasischen Fettsäuren. So erwies sich eine $^1/_{1000}$-norm. Buttersäurelösung als wirksamer, als eine $^1/_{12}$-norm. Salzsäurelösung!

Diese merkwürdigen Tatsachen finden ihre Erklärung in der Annahme, dass nur derjenige Teil einer Säure für die Membranbildung in Betracht kommt, der in das Ei eindringt, und dass die von uns gefundenen Unterschiede in der Wirksamkeit der Säuren ein Ausdruck des Unterschiedes der Geschwindigkeit sind, mit der die verschiedenen Säuren in das Ei diffundieren. Die Richtigkeit dieser Annahme lässt

sich durch Versuche über die relative Giftigkeit der Säuren direkt nachweisen. Zu diesem Zwecke wurde die Zeit bestimmt, die gerade ausreicht, damit eine Säurelösung von bestimmter Konzentration die Entwicklungsfähigkeit des befruchteten und unbefruchteten Eies aufhebt. Es stellte sich dabei heraus, dass beispielsweise eine $^1/_{250}$-norm. Buttersäurelösung erheblich giftiger ist als eine $^1/_{12}$-norm. *HCl*-Lösung, und dass allgemein die Giftigkeit der verschiedenen Säuren für das Seeigelei ihrer Wirksamkeit bei der Membranbildung parallel läuft. Für die Giftwirkung der Säure kommt aber sicher nur diejenige Menge in Betracht, welche in das Ei eindringt.

Diese Versuche entscheiden einen wichtigen Punkt in der Theorie der Diffusion der Elektrolyte, nämlich dass nicht die Wasserstoffionen, sondern nur das undissociierte Säuremolekül in die Zellen diffundiert. Wäre eine Diffusion des Wasserstoffions möglich, so müsste die Salzsäure oder Salpetersäure giftiger oder für die Membranbildung wirksamer sein als die Fettsäuren. Man könnte nun einwenden, dass vielleicht das Fettsäureanion besonders leicht in das Ei diffundiere. Aber ich habe schon vor drei Jahren gefunden, dass es nicht möglich ist, mit den Salzen der Fettsäuren eine Membranbildung hervorzurufen und dass essigsaures Natrium für das unbefruchtete Ei sehr ungiftig ist. Da es sich ferner zeigen liess, dass die freien Wasserstoffionen der Säurelösung die Membranbildung hemmen, so bleibt wohl nur die Annahme übrig, dass nicht die Wasserstoffionen und auch nicht die Anionen, sondern nur die undissociierten Moleküle in das Ei diffundieren. Was aber für die Säuren gilt, dürfte wohl für alle Elektrolyte gelten.

Damit würde es auch verständlich, warum die Wirksamkeit der Fettsäuren mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül zunimmt. Denn die gleiche Tatsache haben, nur in viel höherem Masse, Overton sowie Fühner und Neubauer für die Alkohole gefunden, für die eine Ionendiffusion ja nicht in Betracht kommt.

3. Hat man beim unbefruchteten Seeigelei die Membranbildung mittels einer Fettsäure hervorgerufen, so beginnt seine Entwicklung. Wie weit die Entwicklung infolge der blossen Membranbildung geht, hängt von der Temperatur ab. Ist die Temperatur unter 5°, so kann es zur Bildung schwimmender Larven kommen. Ist die Temperatur höher, aber unter 10°, so beginnt eine regelmässige Furchung des Eies, die aber bald zum Stillstand kommt. Bei 15° und darüber kommt es meist nur mehr zur ersten Kernteilung oder Spindelbildung, aber eine Zellteilung tritt nicht mehr ein. Was hemmt die vollständige

Entwicklung des Eies in diesem Falle? Die künstliche Membranbildung lässt im Ei eine Tendenz zur Cytolyse zurück. Beginnt es sich in diesem Zustand zu entwickeln, so geht es an Cytolyse zugrunde, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur ist. Unterdrückt man aber die Entwicklung des Eies für einige Stunden nach der Membranbildung, so kann sich das Ei von der durch die Membranbildung bedingten Tendenz zur Cytolyse erholen, und sich bei Zimmertemperatur zu normalen Larven (Pluteen) entwickeln. Ich habe nun früher gefunden, dass man die Entwicklung des befruchteten Seeigeleies mit Sicherheit dadurch hemmen kann, dass man die Oxydationen in demselben unterdrückt, sei es dass man ihm den Sauerstoff entzieht, sei es dass man dem Sauerstoff etwas *KCN* zusetzt. Hemmt man nun durch eins dieser Mittel die Oxydation und die Entwicklung im Seeigelei nach der künstlichen Membranbildung, so tritt die Cytolyse nicht ein. Bringt man solche Eier nach zwei bis drei Stunden in normales Seewasser zurück, so entwickeln sie sich in völlig normaler Weise.

In meinen früheren Versuchen mit dieser Methode entwickelten sich nur etwa 2 bis 8 % dieser Eier. Ich habe aber neuerdings gefunden, dass man auf diese Weise alle Eier nach der Membranbildung zur Entwicklung veranlassen kann, wenn man nicht sofort nach der künstlichen Membranbildung die Oxydationen unterdrückt, wie ich das in meinen früheren Versuchen gethan hatte, sondern erst 40 bis 60 Minuten nach der künstlichen Membranbildung. Es scheint, dass erst gewisse Prozesse im Ei stattfinden müssen, ehe der richtige Zeitpunkt für die Unterdrückung der Oxydationen gekommen ist. Wie die Unterdrückung der Oxydationen im Ei in diesem Falle seine Erholung von der Tendenz zur Cytolyse bedingt, kann ich nicht angeben; ich vermute, dass in diesem Falle gewisse Hydrolysen im Ei stattfinden, durch welche die cytolysierenden Stoffe im Ei direkt oder indirekt zerstört werden.

Das Verfahren gestaltet sich also so, dass man die unbefruchteten Seeigeleier erst durch Fettsäurebehandlung zur Membranbildung veranlasst, dass man sie dann 40 bis 60 Minuten später in Seewasser bringt, aus dem die Luft durch einen Wasserstoffstrom ausgetrieben ist, oder dem man etwa 2 ccm $^1/_{20}$ % *KCN* pro 50 ccm Seewasser zugesetzt hat, und dass man sie nach etwa zwei bis drei Stunden (bei 15°) aus dieser Lösung in normales Seewasser zurückbringt. In diesem Falle tritt bei fast allen Eiern eine völlig normale Furchung und Entwicklung ein.

Man kann aber die durch die künstliche Membranbildung im Ei

erweckte Tendenz zur Cytolyse auch dadurch hemmen, dass man die Eier etwa eine Stunde nach der künstlichen Membranbildung in eine hypertonische Lösung überträgt (z. B. 50 ccm Seewasser und 8 ccm 2·5-norm. *NaCl*) und sie etwa 20 bis 50 Minuten in dieser Lösung lässt. Alle Eier entwickeln sich, aber die erste Furchung ist oft nicht so regelmässig, wie bei den mit Samen befruchteten Eiern oder den mit *KCN* behandelten. Später aber wird die Entwicklung regelmässig, vorausgesetzt dass man die Eier rechtzeitig aus der hypertonischen Lösung in normales Seewasser zurückbringt. Merkwürdigerweise ist die hypertonische Lösung nur dann wirksam, wenn sie freien Sauerstoff in genügender Menge enthält. Vertreibt man den Sauerstoff aus ihr, oder hemmt man die Oxydationen im Ei, indem man der Lösung etwas *KCN* zusetzt, so bleibt die hypertonische Lösung wirkungslos. Das beweist, dass die hypertonische Lösung die durch die künstliche Membranbildung erweckte Tendenz zur Cytolyse nur dadurch hemmt, dass sie die Oxydationen im Ei modifiziert und zwar, wie wir auf Grund der Versuche von O. Warburg[1]) vermuten dürfen, verstärkt. Ich finde, dass die Wirksamkeit der hypertonischen Lösung in diesen Versuchen innerhalb gewisser Grenzen mit der Konzentration der *OH*-Ionen zunimmt, was wohl auf einen Zusammenhang der Wirkung der letzteren mit den Oxydationen hinweist.

Vielleicht besteht die Wirksamkeit der hypertonischen Lösung in diesen Versuchen darin, dass durch Steigerung oder sonstige Modifikation der Oxydationsvorgänge die cytolytischen Stoffe zerstört werden. Es liegt kein Widerspruch in der Annahme, dass derselbe Stoff im Ei sowohl durch Hydrolysen, wie durch Oxydationen modifiziert oder beseitigt werden kann.

4. Es stellte sich in den weiteren Versuchen heraus, dass die Säure nur dann die Entwicklung des Seeigeleies veranlasst, wenn sie eine Membranbildung hervorruft, und ferner, dass jeder beliebige Stoff, der eine Membranbildung bedingt, auch entwicklungserregend wirkt. Dadurch war bewiesen, dass die Säuren nur dadurch entwicklungserregend wirken, dass sie die Membranbildung im unbefruchteten Ei hervorrufen.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, festzustellen, welche Gruppe von Stoffen die Membranbildung im Ei veranlasst. Bereits bei meinen Versuchen im Jahre 1904[2]) und 1905[3]) war mir aufgefallen,

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **57,** 1 (1908).
[2]) Pflügers Archiv **103,** 257 (1904).
[3]) Untersuchungen, S. 329.

dass die Membranbildung ein Durchgangsstadium bei der Cytolyse des Eies bildet, und eine systematische Untersuchung des Gegenstandes zeigte, dass jeder hämolytisch oder cytolytisch wirksame Stoff auch die Membranbildung und damit die Entwicklung des Eies zu veranlassen imstande ist.

Gewisse Glukoside, z. B. Saponin, Solanin und Digitalin haben eine kräftige hämolytische Wirkung. Ich habe gefunden, dass diese Stoffe zuerst die Bildung einer Befruchtungsmembran und, bei längerer Einwirkung, die Cytolyse des Eies bedingen. Bringt man die Eier nach der Membranbildung, ehe die cytolytische Wirkung eintritt, in normales Seewasser zurück, so benehmen sie sich genau so, wie die Eier, bei denen man die Membranbildung mit einer Fettsäure hervorgerufen hat. Das gleiche gilt für gallensaure Salze, die ebenfalls eine starke hämolytische Wirkung haben[1]).

Die cytolytische Wirkung der Seifen spielt in der modernen Serologie eine grosse Rolle. Bringt man unbefruchtete Seeigeleier 2 bis 3 Minuten in eine Mischung von 50 ccm $^1/_2$-norm. $NaCl$ + 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumoleat, so bildet die Mehrzahl der Eier nach der Übertragung in normales Seewasser eine typische Befruchtungsmembran, und diese Eier können durch Behandlung mit hypertonischem Seewasser zur Entwicklung zu Larven veranlasst werden, genau wie die mit einer Fettsäure behandelten Eier. Bleiben die Eier etwas länger in der Seifenlösung, so schliesst sich an die Membranbildung alsbald eine Cytolyse derselben.

Die fettlösenden Stoffe, wie Amylen, Benzol, Toluol, Chloroform, Äther, Alkohole haben bekanntlich eine kräftige hämolytische Wirkung. Schon Hertwig beobachtete, dass Chloroform eine Membranbildung beim Seeigelei hervorrufen kann, und Herbst fand dasselbe für Benzol und Toluol. Ich finde, dass alle Repräsentanten dieser Gruppe die Membranbildung hervorrufen, dass aber dieser Membranbildung die Cytolyse so rasch folgt, dass die Methode für praktische Zwecke kaum brauchbar ist. Überträgt man die Eier zeitig in normales Seewasser, so kann man es erzielen, dass einige von ihnen eine Membran bilden, ohne der Cytolyse zu verfallen. Solche Eier benehmen sich wie die Eier, welche infolge der Fettsäurebehandlung Membranen gebildet haben.

Auch durch Alkalien[2]) und Temperaturerhöhung kann man Cytolyse und Membranbildung hervorrufen.

---

[1]) Pflügers Archiv **122**, 196 (1908).
[2]) Pflügers Archiv **118**, 181 (1907).

Im Hinblick auf die Immunochemie ist es vielleicht von besonderem Interesse, dass es mir gelungen ist, die Membranbildung und Entwicklung des Seeigeleies mit dem Blutserum gewisser Würmer (Dendrostoma)[1]) und Warmblüter (Rind, Schaf und Kaninchen)[2]) hervorzurufen. Es ist sehr merkwürdig, dass die Membranbildung mittels artfremdem Blutserum nicht mit den Eiern jedes Weibchens gelingt, sondern nur mit den Eiern eines gewissen Prozentsatzes der Weibchen. Das liegt wohl daran, dass die Eier verschiedener Weibchen einen verschiedenen Grad der Durchgängigkeit für die wirksame Substanz des Blutserums besitzen. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle auf die Einzelheiten dieser Versuche einzugehen. Da artfremdes Blutserum cytolytisch wirkt, so erklärt dieser Umstand vielleicht die entwicklungserregende Wirkung des Blutserums. Ich habe aber nie beobachtet, dass solches Serum eine Cytolyse der Eier des Seeigels bedingt. Das dürfte vielleicht daran liegen, dass die Bildung der Befruchtungsmembran das weitere Eindringen der wirksamen Substanz des Serums in das Ei hemmt. Ich habe in der Tat zeigen können, dass die Befruchtungsmembran des Seeigeleies für die kolloiden Stoffe des Serums undurchgängig ist[3]).

Wir kommen nach all diesen Versuchen zu dem Schluss, dass die Membranbildung und damit das Wesen der Entwicklungserregung des tierischen Eies in einer oberflächlichen oder vielleicht milden Cytolyse besteht. Wir verstehen unter diesen Umständen auch, wie es kommt, dass die künstliche Membranbildung im Ei häufig eine Tendenz zur Cytolyse in ihm zurücklässt, die oft erst durch bestimmte Eingriffe gehemmt werden muss, wenn normale Entwicklung erzielt werden soll.

Es liegt unter diesen Umständen auch nahe, die Vermutung auszusprechen, dass das Spermatozoon das Ei dadurch zur Entwicklung veranlasst, dass es eine cytolytisch wirkende Substanz, z. B. eine höhere Fettsäure in das Ei trägt[4]).

5. Welche Veränderung geht mit dem Ei bei der oberflächlichen Cytolyse vor sich? Die zahlreichen Arbeiten über Hämolyse haben keine bestimmte Einsicht in die Natur des cytolytischen Vorganges gebracht. Die meisten Autoren scheinen anzunehmen, dass es sich dabei um die Lösung eines Lipoides handelt.

Unter diesen Umständen glaube ich, dass eine von mir gemachte

---

[1]) Pflügers Archiv **118**, 36 (1907).
[2]) Pflügers Archiv **122**, 196; **124**, 37 (1908).
[3]) Archiv f. Entwicklungsmechanik **26**, 476 (1908).
[4]) Über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges. Leipzig 1908.

Beobachtung über die Auflösung des Eichorions eine bessere Grundlage für die weitere Forschung über Entwicklungserregung bildet, als die Hypothesen über Hämolyse.

Wenn das Ei der Echinodermen, Anneliden und Mollusken aus dem Ovarium kommt, ist es meist mit einer membranartigen Substanz, dem Chorion, umgeben, die so hart ist, dass das Spermatozoon sie nicht durchdringen und deshalb nicht an die Oberfläche des Eies gelangen kann. Diese Membran muss erst quellen oder aufgelöst werden, ehe das Spermatozoon an die Oberfäche des Eies gelangen und in dieses eindringen kann. Bei den Eiern mancher Tiere wird das Chorion langsam von den *OH*-Ionen des Seewassers aufgelöst, bei den Eiern von andern Formen, z. B. Lottia, reicht das Seewasser für diesen Zweck nicht aus. Ohne in zu viele Einzelheiten zu gehen, kann ich nun behaupten, dass gerade diejenigen Stoffe das Chorion zum Quellen und zur Auflösung bringen, welche die Cytolyse und die Membranbildung bewirken. So wird das Chorion bei dem Ei von Lottia rasch mittels Saponin, oder mittels Benzol aufgelöst. Es wird aber auch rasch in hypertonischem Seewasser aufgelöst, und die Auflösung wird beschleunigt, wenn man dem letzteren etwas *NaOH* zufügt. Hypertonisches und besonders hypertonisches und hyperalkalisches Seewasser bringen aber das unbefruchtete Ei von Lottia zur Entwicklung.

Die Mittel, durch welche die Entwicklung des unbefruchteten Eies veranlasst wird, variieren etwas bei den Eiern der verschiedenen Formen. Bei den Eiern von Polynoe, einem Wurme, kann man beispielsweise leicht durch Alkali sowie durch Saponin die Membranbildung und die Entwicklung hervorrufen[1]), dagegen ist mir das bis jetzt bei den Eiern dieser Form noch nicht durch Säuren gelungen, und ich zweifle, ob das hier möglich ist. In Übereinstimmung damit finde ich, dass Saponin und Alkali bei den Eiern von Polynoe das Chorion lösen, während Säuren das nicht tun. Auch bei den Eiern von Lottia ist die Säure nicht imstande, das Chorion zu lösen, und es ist mir auch niemals gelungen, mit Säure bei den Eiern dieser Form die Entwicklung anzuregen. Bei den Eiern des Seeigels sind aber, wie wir sahen, die Fettsäuren imstande, die Membranbildung und Entwicklung des Eies anzuregen, und Herr Elder hat im hiesigen Laboratorium gefunden, dass gerade Fettsäuren (und Säuren im allgemeinen) das Chorion des Seeigeleies rasch auflösen. Es scheint also danach, dass die Stoffe, welche bei den Eiern einer Form die künstliche Parthenogenese bedingen, auch meist das Chorion aufzulösen imstande sind.

---

[1]) Pflügers Archiv 12, 448 (1908).

Das bringt mich auf die Vermutung, dass im Ei (besonders an seiner Oberfläche) eine Substanz vorhanden ist, welche mit einer Substanz seines Chorions chemisch identisch oder nahe verwandt ist. Diese Substanz ist im ruhenden, unbefruchteten Ei fest und die Entwicklungserregung besteht in der Quellung oder Lösung dieser Substanz. Diese Lösung erfolgt in den Eiern vieler Formen unter der Erscheinung der Membranbildung; es ist aber verständlich, dass die Quellung oder Lösung dieser Substanz auch ohne Membranbildung erfolgen kann.

6. Wie könnte aber die Quellung und Lösung eines an der Oberfläche des Eies gelegenen festen Stoffes die Entwicklung des Eies in Gang setzen? Darauf kann ich noch keine bestimmte Antwort geben. Wir werden aber zunächst ebenfalls wieder an die Rolle des Chorions denken dürfen. Das feste Chorion ist für das Spermatozoon undurchgängig; erst wenn das Chorion gequollen oder gelöst ist, wird es für das Spermatozoon durchgängig. Sollte es möglich sein, dass das unbefruchtete Ei nur deshalb sich nicht entwickeln kann, weil gewisse an seiner Oberfläche gelegene Stoffe eine Mauer bilden gegen das Eindringen gewisser Stoffe von aussen, ohne welche die der Entwicklung zugrunde liegenden chemischen Reaktionen im Ei nicht eintreten können; während nach der Lösung dieser festen Barriere die zur Entwicklung nötigen Stoffe in das Ei diffundieren können? Wir wissen ja, dass die Entwicklung des Samenkornes an die Diffusion von Wasser und Sauerstoff in dasselbe geknüpft ist; wir wissen ferner, dass ohne Sauerstoff[1]) und ohne dass die Konzentration der *OH*-Ionen eine gewisse Höhe erreicht, auch das befruchtete Ei sich nicht entwickeln kann[2]). Ich habe nun in der Tat gefunden, dass nach der Membranbildung durch ein Spermatozoon oder durch eine Fettsäure das Seeigelei bereits durch eine Konzentration von *OH*-Ionen geschädigt wird, welche für das membranlose, unbefruchtete Ei völlig harmlos ist. Da nun die Alkalimoleküle erst in das Ei eindringen müssen, ehe sie es schädigen können, so scheint diese Beobachtung allerdings auf eine Zunahme der Durchgängigkeit des Eies für Alkalimoleküle infolge der Membranbildung hinzuweisen. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt und hoffe, bald eine Entscheidung über diese Möglichkeit geben zu können.

[1]) Pflügers Archiv **62**, 249 (1895).

[2]) Biochemische Zeitschrift **1**, 183 (1906).

Über die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Ionen auf die geschmolzenen Salze. I.

Von

Richard Lorenz.

(Mit 1 Figur im Text.)

Um Meister Arrhenius zu seinem Jubiläum und zu dem seiner grossen Idee Glückwünsche darzubringen, vermag ich mir nichts Besseres auszudenken, als zugleich im Namen meiner Schüler und Mitarbeiter darlegen zu dürfen, wie weit man damit gekommen ist, die Theorie der elektrolytischen Ionen auf den glühendflüssigen Zustand der Materie anzuwenden. Wenn man auf diesem Gebiete auch nicht entfernt so vorgeschritten ist, wie auf dem der wässerigen Lösungen, für welches der Meister seine grosse Idee ursprünglich erdachte, so zeigen sich doch nach zehnjähriger Arbeit die ersten Leitlinien, wie die Theorie der elektrolytischen Dissociation geschmolzener Salze aussehen wird.

Allgemeine Charakteristik geschmolzener Elektrolyte.

Der Unterschied zwischen den beiden Hauptgruppen der guten elektrolytischen Leiter besteht darin, dass die wässerigen Elektrolyte dem Gebiet der Lösungen angehören und als Lösungsmittel einen fast vollkommenen Nichtleiter (Wasser) enthalten, während die glühendflüssigen Elektrolyte aus einem einzigen Stoff (chemische Verbindung) aufgebaut sind, oder aus Mischungen mehrerer bestehen, doch so, dass jede der Komponenten einen elektrolytischen Leiter von ungefähr der gleichen Ordnung darstellt. Trotz dieses für die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissociation schwerwiegenden Unterschiedes, tritt ein erheblicher Parallelismus zwischen den beiden Gruppen zutage. Es werden hier wie dort dieselben Ionen bei der Elektrolyse abgeschieden, dieselben Stoffe fungieren hier wie dort als Kationen und als Anionen. Als Kationen die Metalle z. B. Zinkion, Bleiion, Natriumion, als Anionen Chlorion, Bromion, Jodion u. a. Das Faradaysche Gesetz ist hier wie dort gültig und die Ionen erscheinen mit den gleichen elektrolytischen Äquivalenten. Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes ist bis zu einer Temperatur von 260° mit einer Genauigkeit von 0·005 % (an Silber) erwiesen und bis zu einer Temperatur von 640° mit einer

solchen von 0·9 % an Blei sowie bis zu einer Temperatur von 1050° mit einer hinreichenden Übereinstimmung am Silber. In letzterem Sinne bei verschiedenen höheren Temperaturen an sehr vielen und verschiedenen Metallen. Die Einheit der Valenzladung muss also in einer von der Temperatur und dem Medium unabhängigen Weise an den Stoffeinheiten haften. Auch die Zahl der Valenzen ist dieselbe und es betätigen sich mithin diese ebenfalls in einer von dem Medium und der Temperatur weitgehend unabhängigen Weise. So erscheint Zinnion im Zinnchlorür elektrochemisch zweiwertig bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Zustand der wässerigen Lösung, wie bei 700° aus dem schmelzflüssigen Zustand bei Abwesenheit von Wasser und in beiden Fällen wird dieses Ion unter Bildung von Zinntetrachlorid an der Anode zu vierwertigem Zinnion aufgeladen. Bereitet man gemischte wässerige Lösungen verschiedener Metallsalze, so ist es möglich, die Metalle gemäss der elektrolytischen Spannungsreihe auszufällen, das gleiche gilt für Mischungen von Metallsalzen im schmelzflüssigen Zustande bei Abwesenheit von Wasser und, soweit diese Dinge bekannt sind, scheint bei Metallen wie Zink, Blei, Silber, Kupfer u. a. die Reihenfolge in der Spannungsreihe dieselbe zu sein, wie bei niederen Temperaturen. Mithin scheint auch jener elektrische Zustand der Metalle, der sie in ihre Beziehung zum elektrolytischen Lösungsdruck setzt, in weitgehendem Masse von der Temperatur und dem Medium unabhängig zu sein. Das Leitvermögen der feuerflüssigen Elektrolyte ist ein erwiesenermassen elektrolytisches, doch tritt auch hier der charakteristische Unterschied zwischen den wässerigen Lösungen und den geschmolzenen Salzen insofern hervor, als bei jenen das Leitvermögen leicht als Funktion der Konzentration, bei diesen hingegen lediglich als Funktion der Temperatur gegeben ist. Während es nun gemäss den Ideen von Arrhenius leicht möglich ist, die Dissociationsverhältnisse jener, aus einer Funktion des Leitvermögens unter Zuhilfenahme der Erscheinungen der Wanderung der Ionen zu erschliessen, ist dies bei letzteren bisher unmöglich, weil die in den Gleichungen der Dissociationstheorie von Arrhenius auftretenden Grössen jede für sich eine unbekannte Temperaturfunktion besitzt und weil mangels der Konzentrationsfunktion die Gleichungen unauflöslich werden. Auch die Wanderungs- und Überführungserscheinungen in den feuerflüssigen Elektrolyten lassen sich vorläufig nur qualitativ nachweisen. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze findet man auch die Erscheinung der Polarisation, die der elektrolysierende Strom an den Elektroden hervorruft und es ist nachgewiesen, dass dieselben Formeln, welche

deren Verlauf als Funktion der Stromdichte in den wässerigen Lösungen ausdrückt, diese Erscheinungen befriedigend beschreibt. Auch galvanische Ketten lassen sich aus geschmolzenen Elektrolyten und geschmolzenen Metallen aufbauen, chemische Ketten und solche vom Typus des Daniellelementes. Ferner ist durch Betrachtung der hierbei auftretenden elektromotorischen Kräfte auch die Existenz von Flüssigkeitsketten bei der Berührung von geschmolzenen Elektrolyten erwiesen. Diese indirekte Beweisführung lässt sich durch den Vergleich der Summe oder Differenzen gewisser chemischer Ketten mit gewissen Ketten vom Typus des Daniellelementes sehr wahrscheinlich machen. Auch zeigt sich dann, dass die Flüssigkeitsketten ungefähr von der gleichen Grössenordnung sind, wie die in den wässerigen Lösungen. Auch Konzentrationsketten lassen sich aufbauen und man könnte zunächst geneigt sein, die Ionenkonzentrationen aus einem Vergleich der elektromotorischen Kräfte bei verschiedenen Konzentrationen und deren Abweichung von der Theorie zu berechnen. Allein bei exakter Betrachtung dieser Verhältnisse ergibt sich auch hier die Unmöglichkeit zu einem sicheren Resultate zu gelangen aus dem Mangel eines indifferenten Lösungsmittels. So kommt es, dass sich zeigen lässt, dass bei den E. K. von glühendflüssigen Konzentrationsketten eine Proportionalität mit den Gesamtkonzentrationen auftritt, wie eine solche bei den wässerigen Lösungen unbekannt ist, und unter Verhältnissen, bei denen sicher keine vollständige Dissociation mehr stattfindet. Auch das Phänomen der Schmelzpunktserniedrigung tritt bei den geschmolzenen Elektrolyten, wie bei den wässerigen Lösungen auf, es weist aber auch nur eine qualitative Analogie auf, so dass exakte rechnerische Schlüsse auch hier bislang unmöglich sind. So verhält sich beispielsweise eine Lösung von geschmolzenem Kaliumfluorid in Kaliumchlorid (und reziprok) kryoskopisch normal, wenn man die molekulare Schmelzpunktsdepression aus der Schmelzwärme berechnet, so also, als wenn die zugesetzten Moleküle gar nicht oder nur äusserst wenig dissociiert wären, während man bei Befolgung von ganz dem gleichen Verfahren bei Lösungen der Chloride der alkalischen Erden in den betreffenden Fluoriden Werte erhält, die auf eine fast vollständige Dissociation in alle drei Ionen hindeuten. Beides sind Resultate von äusserster Unwahrscheinlichkeit, denn einerseits beweist das grosse Leitvermögen der Alkalisalze, dass dieselben elektrolytisch dissociiert sein müssen, anderseits leiten die Erdalkalien weniger gut und binäre Verbindungen sind wohl immer stärker gespalten als ternäre. Die Störung ist auch hier darauf zurückzuführen, dass das Lösungsmittel nicht indifferent ist und

dass eine Kompensation der in der einen und in der andern Richtung den Schmelzpunkt verändernden Umstände sich einstellt. Von den elektrolytischen Erscheinungen sei noch erwähnt, dass man bei Belastung eines elektrolytischen Troges mit steigenden Spannungen Stromdurchgangskurven, bei geschmolzenen Elektrolyten in ganz ähnlicher Weise, wie dies bei der Bestimmung der sogenannten Zersetzungsspannung an den wässerigen Lösungen der Fall ist, erhält, wobei man hier wie dort aus den vorhandenen Knickpunkten auf die Existenz gewisser bestimmter Ionen geschlossen hat.

Überblickt man all diese Erscheinungen, so kann nicht geleugnet werden, dass wenigstens, wenn auch keine quantitative Übereinstimmung herrscht, dennoch eine weitgehende qualitative Analogie zwischen den wässerigen Elektrolyten und denen im glühendflüssigen Zustande zutage tritt, so dass es jedenfalls gerechtfertigt erscheint, auch in dem schmelzflüssigen Zustande die Existenz der Arrheniusschen elektrolytischen Ionen anzunehmen. Der Weg, auf welchem man dazu gelangt, ihren Konzentrationsgrad abzumessen, ist vorläufig ein mühsamer und umständlicher. Er ist im folgenden bezeichnet.

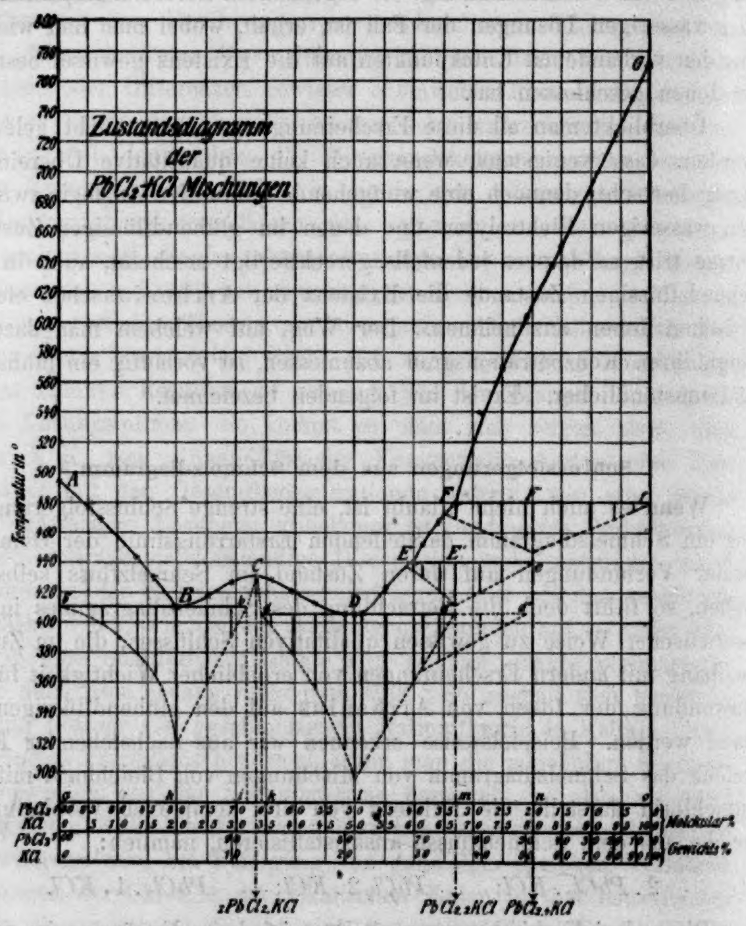
Schlussfolgerungen aus dem Schmelzdiagramm.

Wenn es auch nicht erlaubt ist, eine strenge Schlussfolgerung aus der ein Schmelzdiagramm darstellenden Erstarrungslinie der Gemische zweier Verbindungen auf deren Zustand im Schmelzfluss selbst zu ziehen, so führt doch die Betrachtung des Schmelzdiagrammes in rein heuristischer Weise zu gewissen qualitativen Schlüssen, die im Zusammenhang mit andern Erscheinungen von erheblicher Wichtigkeit für die Anwendung der Ideen von Arrhenius auf den glühendflüssigen Zustand werden. Beispielsweise erkennen wir aus nachstehender Figur, welche das Schmelzdiagramm von Mischungen von Bleichlorid mit Kaliumchlorid darstellt, die Existenz von drei komplexen Verbindungen, welche aus dem Schmelzflusse auskristallisieren, nämlich:

$$2 . PbCl_2 . KCl; \quad PbCl_2 2 . KCl; \quad PbCl_2 . 4 . KCl.$$

Diese drei Verbindungen verhalten sich beim Erwärmen im reinen Zustande entsprechend den Angaben des Diagrammes verschieden. Die mit den höheren Kaliumchloridgehalten besitzen keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich schon unterhalb desselben in gewisse nähere Bestandteile. Hingegen besitzt die bleichloridreichste Verbindung $2 . PbCl_2 . KCl$ einen wohldefinierten Schmelzpunkt. Es dürfte dies darauf hindeuten, dass auch im Schmelzflusse komplexe Verbin-

dungen existenzfähig sind und somit müssen auch, wenn solche Verbindungen elektrolytisch leiten, komplexe Ionen im Schmelzflusse beständig sein können. Nach Analogie mit den wässerigen Lösungen würde, wenn die letztere Verbindung im Schmelzflusse angenommen wird, ein Anion, etwa von der Zusammensetzung $[PbCl_5']$ angenommen werden können.



Überführung.

Bei der Elektrolyse von Mischungen von geschmolzenen Elektrolyten lässt sich das Phänomen der Überführung beobachten. Eine Überführungszahl, wie bei den wässerigen Lösungen, lässt sich jedoch nicht berechnen. Dies rührt davon her, dass kein elektrolytisch indifferentes Lösungsmittel vorhanden ist, vielmehr beteiligt sich auch der zweite

anwesende Stoff an dem Transport der Elektrizität. Es ergeben sich gewisse Schlussfolgerungen, wenn man die Überführungserscheinungen an der Hand des Schmelzdiagrammes verfolgt. Für den in der Figur beschriebenen Fall ergibt sich beispielsweise folgendes: Die Mischungen von Bleichlorid und Kaliumchlorid zeigen in Konzentrationen bis zu dem eutektischen Punkte (*D*) des Diagrammes das Verhalten, dass der Verlust an der Kathode nur sehr wenig kleiner ist, als die ausgeschiedene Menge Blei. Die Zahl der einwandernden Bleiionen ist klein. Auf dem zweiten eutektischen Punkte (*D*) wird der Verlust ungefähr genau gleich der ausgeschiedenen Menge. Dieser Punkt ist ein ganz besonders interessanter. Hier hört also jede Zufuhr von Blei während der Elektrolyse in den Kathodenraum hinein auf. Dies kann dadurch zustande kommen, dass entweder keine solche stattfindet oder dass sowohl die Kationen wie die Anionen bleihältig sind und durch Kombination der Auswanderung der Anionen und der Einwanderung der Kationen sich dies Resultat ergibt. Bei Konzentrationen über dem eutektischen Punkte (*D*) gegen das reine Kaliumchlorid hin, wird der Verlust im Kathodenraume an Blei grösser als die ausgeschiedene Menge, es findet also eine entschiedene Auswanderung des Bleies statt. Die geschilderten Verhältnisse werden durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

Bleichlorid in der Mischung %	Ausgeschiedene Menge *A*	Verlust im Kathodenraum *V*	$\frac{V}{A}$	Bemerkung
95·72	1·3005	0·9416	0·7240	Vor dem ersten Eutektikum *B*
88·04	1·2495	1·1112	0·8893	$2 . PbCl_2 . KCl$
78·89	1·2998	1·3402	1·0311	Zweites Eutektikum *D*
64·83	1·2978	1·4638	1·1279	$PbCl_2 . 2KCl$
47·83	1·2629	2·0206	1·5999	$PbCl_2 . 4KCl$

Bei den an Kaliumchlorid reicheren Schmelzen erscheint die Auswanderung des Bleies nicht befremdlich, wenn man annimmt, dass im Schmelzfluss die schon durch das Diagramm angedeuteten oder irgendwelche ähnliche komplexe Verbindungen vorhanden sind. Nimmt man aber infolge dieses Zusammenhanges die Existenz der komplexen Ionen und damit der komplexen Verbindungen an einer Stelle des Diagrammes an, wo dieses anzeigt, dass sich die betreffende Verbindung beim Schmelzen in andre Komponenten zersetzt, so erscheint es umso wahrscheinlicher, dass man die durch das Diagramm angezeigte Verbindung bei (*C*), welche die Eigenschaft hat, beim Schmelzen sich nicht zu zersetzen (oder vielleicht eine ähnliche) als im Schmelzflusse weiter existenzfähig betrachtet. Es ist so durch die Überführungserscheinung ein Kriterium

für die Annahme von komplexen Molekülen in einem Schmelzflusse geschaffen, wenigstens dort, wo man die weitere Annahme machen darf, dass diese in komplexe Ionen gespalten sind. Extrapoliert man diese Vorstellung auf das reine Bleichlorid, so gelangt man zu der Annahme, dass auch dieses als eine komplexe Verbindung aufgefasst werden kann, womit allerdings zunächst nicht gesagt ist, dass auch seine Ionen durchwegs von komplexer Natur sein müssen. Ein gewisser Überschuss von Blei muss jedenfalls nach der Kathode hin wanderungsfähig sein, wie die Überführungserscheinung ergibt. Immerhin wird der Gedanke an eine äusserst konzentrierte, komplexe, zugleich associierte und dissociierte Flüssigkeit wachgerufen.

Die Konzentration der geschmolzenen Elektrolyte.

Dass die Konzentration der geschmolzenen Elektrolyte eine sehr grosse ist, ergibt sich aus der Bestimmung der spez. Gewichte derselben und deren Abhängigkeit von der Temperatur. Es handelt sich hier um Konzentrationen einer Grössenordnung, mit denen man bei wässerigen Lösungen nicht zu rechnen hat. Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über eine grössere Zahl von bis jetzt bestimmten Konzentrationen:

	Temperaturintervall	Dichte $S_t = S_0 - \alpha t$	Formelgewicht	Konzentration	
KNO_3	348 bis 492	2·044 — 0·0006 . t	101·11	20·21 — 0·00593 . t	normal
$NaNO_3$	320 „ 515	2·12 — 0·0007 . t	85·01	24·93 — 0·00828 . t	„
$PbCl_2$	522 „ 740	5·627 — 0·00144 . t	278·02	20·20 — 0·00510 . t	„
$PbBr_2$	600 „ 800	6·176 — 0·00145 . t	366·94	16·82 — 0·00395 . t	„
$CdCl_2$	600 „ 800	3·731 — 0·000685 . t	183·32	20·35 — 0·00373 . t	„
KBr	600 „ 800	2·626 — 0·00081 . t	119·02	22·06 — 0·00688 . t	„
KCl	800 „ 1000	1·986 — 0·00054 . t	74·56	26·63 — 0·00724 . t	„
$NaCl$	800 „ 1000	1·963 — 0·00057 . t	58·46	33·57 — 0·00975 . t	„
$NiBr$	780 „ 950	2·9325 — 0·0008 . t	102·92	28·49 — 0·00777 . t	„
$LiCl$	800 „ 1000	1·762 — 0·00043 . t	42·46	41·49 — 0·01012 . t	„

Wenn man bedenkt, dass die Konzentration der Gase bei 0° und 1 Atmosphäre Druck 0·00446-fach normal ist und dass bei dieser Konzentration schon Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gase sichtbar werden, so wird es leicht anschaulich, dass in den geschmolzenen Elektrolyten keine einfachen Molekularverhältnisse herrschen können.

Oberflächenspannung und Molekularzustand.

Es kann versucht werden, den Molekularzustand der glühendflüssigen Elektrolyte durch Messung der Oberflächenspannung zu bestimmen.

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur ist durch folgende Formel gegeben:

$$\gamma\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3} = k(\tau - d).$$

Hierbei ist: γ die Oberflächenspannung in Dynen, m das Molekulargewicht, s das spez. Gewicht, τ der Abstand der beobachteten Temperatur von der kritischen Temperatur, d eine konstante Korrekturgrösse (etwa 5°), k eine Konstante. Der Ausdruck $\gamma\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3}$ wird als molekulare Oberflächenenergie bezeichnet. Da der kritische Punkt für die hier in Betracht kommenden Substanzen nicht bekannt, und auch kaum realisierbar ist, muss die Gleichung transformiert werden. Bezeichnen t_1 und t_2 zwei verschiedene Beobachtungstemperaturen, γ_1, γ_2, s_1, s_2 die zugehörigen Oberflächenspannungen und spez. Gewichte, so wird unter Berücksichtigung, dass $\tau_1 - \tau_2 = t_2 - t_1$ (weil die τ nach abwärts und die t nach aufwärts gezählt werden),

$$\gamma_1\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3} - \gamma_2\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3} = k(t_2 - t_1).$$

Für Substanzen, die im flüssigen Zustand monomolekular sind, ist $k = 2{\cdot}12$, für associierte kleiner. Für die numerische Berechnung des Associationsgrades, d. h. der Zahl der sich vereinigenden Moleküle ist ebenfalls eine Formel aufgestellt, doch sind dagegen verschiedene Bedenken geltend gemacht worden und auch ist diese Formel gegen kleine Versuchsfehler so empfindlich, dass diese Bestimmung nicht exakt durchführbar ist. In der folgenden Tabelle sind die Werte für k nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[\gamma_1\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3} - \gamma_2\left(\frac{m}{s}\right)^{2/3}\right]$$

berechnet und zusammengestellt:

					k
Bleichlorid:	1.	638°	bis	483	0·68
	2.	608	„	475	0·915
	3.	614	„	488	0·903
Kaliumnitrat:	1.	390	„	309	0·595
	2.	430	„	325	0·759
Natriumnitrat:	1.	518	„	269	0·324
	2.	392	„	303	0·180
Silberchlorid:		582	„	446	0·959.

Wenn auch die k-Werte bei den einzelnen Versuchen noch infolge der ausserordentlichen Empfindlichkeit derselben gegen die Ver-

suchsfehler nicht unbeträchtlich schwanken, so ist aus denselben zweifelsohne zu ersehen, dass die Salze im glühendflüssigen Zustande zu den stark associierten Substanzen zu zählen sind. Eine Überschlagsrechnung ergibt als Associationsgrad in erster Annäherung 4 bis 6. Da diese Salze aber in diesem Zustande gleichzeitig elektrolytisch leiten, so muss demgemäss mit dieser Association gleichzeitig eine Dissociation einhergehen. Man gelangt also auch hier wiederum zu einer ähnlichen Vorstellung, wie zu den aus den andern Erscheinungen bereits erschlossenen.

Im vorstehenden ist dargelegt worden, dass die Elektrolyte im Schmelzflusse als eine gleichzeitig im Zustande der Association und der elektrolytischen Dissociation befindliche Materie betrachtet werden müssen. Es wird Gegenstand einer späteren Mitteilung sein, den Weg darzulegen, der zur quantitativen Berechnung des Dissociationsgrades führt.

Zürich, Ende Februar 1909.

Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges. III.

Von

A. Lottermoser.

Die interessanten Arbeiten von Oscar Teague und B. H. Buxton über die Agglutination, namentlich die zweite[1]) und dritte[2]) derselben veranlassen mich zu einigen Bemerkungen, die vielleicht im Interesse des noch immer nicht völlig geklärten Sol- und Gelbildungsvorganges nicht ganz belanglos sind. Die genannten Forscher haben gewisse, schon von Bechhold gefundene Unregelmässigkeiten bei der Einwirkung von Elektrolyten namentlich auf Bakterien und Agglutininbakterien, endlich auch Hydrosole eingehender studiert und haben feststellen können, dass Hydrosole und manche unorganisierte Suspensionen, welche negativen Ladungssinn besitzen, also im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode wandern, Salzen mit dreiwertigen Kationen gegenüber (untersucht wurden Ferri- und Aluminiumchlorid) und Agglutininbakterien Eisenchlorid gegenüber sogenannte unregelmässige Reihen bilden. Das heisst, dass die betreffenden Salze in sehr starker Verdünnung keine Fällungswirkung auf das Hydrosol usw. ausüben, dass dann mit steigender Konzentration eine Fällungszone auftritt, dass mit weiter wachsender Konzentration eine zweite Nichtfällungszone zu beobachten ist, und endlich eine abermalige weitere Konzentrationserhöhung des Elektrolyten wieder Fällung hervorruft. Ja, bei Agglutininbakterien folgt auf diese Flockungszone mit noch weiterer Erhöhung der Eisenchloridkonzentration abermals eine Nichtflockungszone. Bakterien, die auch negativ geladen sind, lassen dagegen bei der Einwirkung der genannten Salze und auch von Säuren (*HCl*) und gewisser Salze ($CuCl_2$), Agglutininbakterien nur gegen Säuren, $CuCl_2$ und $AlCl_3$ eine Vor- und Nachzone und eine Flockungszone erkennen. Vorzonen zeigen sich bei höherer, Nachzonen bei sehr kleiner Konzentration der Elektrolyte: es tritt keine Fällung ein. In der Mitte zwischen beiden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 64 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 76 (1906).

liegt die Fällungszone. Die Verfasser sehen offenbar beide Erscheinungen als auf verschiedener Ursache beruhend an. Sie haben aber feststellen können, dass in der zweiten Nichtfällungszone (bei unregelmässigen Reihen) und in der Vorzone der Ladungssinn der Hydrosole und sonstigen Suspensionen ausnahmslos umgekehrt worden ist, die Teilchen also nach der Kathode wandern. Eine Erklärung dieser eigentümlichen Unregelmässigkeiten versuchen die Verfasser zuerst für die Bakterien und Agglutininbakterien zu geben, indem sie die Eiweisshülle derselben zur Verantwortung ziehen. Eiweiss verhält sich ja nach den Versuchen von Hardy ganz ähnlich wie ein amphoterer Elektrolyt, da es in saurer Lösung nach der Kathode, in alkalischer nach der Anode im Potentialgefälle wandert. Ferner nehmen sie an, dass die Salze Aluminium- und in noch höherem Masse Ferrichlorid diese eigenartige Wirkung der unregelmässigen Reihen nur durch die infolge ihrer weitgehenden hydrolytischen Spaltung entstehende Säure ausüben. Hier muss aber bemerkt werden, dass die Wirkung von Säure auf das Platinhydrosol eine ganz andre ist, als die des Ferrichlorids auf dasselbe Hydrosol. Während Säure von einem gewissen Schwellenwerte an ganz regelmässig ohne Unterbrechung in allen Konzentrationen Gelbildung bewirkt, gibt Ferrichlorid eine unregelmässige Reihe. Es muss also wenigstens in diesem Falle eine spez. Wirkung der andern Hydrolysenkomponente F_2O_3 hinzukommen. Auch bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf Agglutininbakterien kann man nicht ganz hiervon absehen, da dieses unregelmässige Reihen bildet, während bei Einwirkung von Salzsäure nur Vorzonen auftreten.

Für die Ladung der Metallhydrosole führen sie die Nernstsche Hypothese über die Bildung der Helmholtzschen elektrischen Doppelschicht ins Feld. Endlich für organische Suspensionen nehmen sie Ionen als Kondensationskerne, um die sich nicht ionisierte Aggregate scharen, an und führen als Analogie die Kondensation von übersättigtem Wasserdampfe an Gasionen an. Die Verfasser meinen keine einheitliche Erklärung für alle Erscheinungen finden zu können. Ich möchte aber doch der Ansicht Ausdruck verleihen, dass gerade die letzte Hypothese allen Fällen vollkommen gerecht wird und sich durch einige von mir ausgeführte Versuche direkt experimentell stützen lässt. Beim Studium der Ionenreaktion zwischen Silberion und Halogenion beobachtet man ja[1]) bei langsamem Zufluss der Lösung des einen Ions zur Lösung des andern die Bildung des Hydrosoles, vorausgesetzt dass eine bestimmte Grenzkonzentration der Reagenzien nicht überschritten

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 72, 39 (1905) und 73, 374 (1906).

wird, nur dann, wenn mindestens eine bestimmte Menge des einen der beiden Ionen im Überschusse bleibt, und es tritt Gelbildung ein, wenn man durch weitere Zuführung des andern Ions unter diese Minimalmenge kommt. Es ist also dieses überschüssige Ion für den Hydrosolzustand massgebend und bestimmt auch die Ladung des Hydrosoles. Nimmt man es durch Ionenreaktion weg, so geht das Hydrosol in das Gel über. In einigen Fällen kann man aber beobachten, dass bei schnellem Überschreiten des Reaktionsendpunktes keine Fällung eintritt, auch wenn man die Lösung des betreffenden Ions, welches zunächst in ungenügender Menge vorhanden war, in beliebigem Überschuss zusetzt. Prüft man nun dieses Hydrosol in verschiedenen Stadien der Reaktion gegen den elektrischen Strom, so findet man, dass nach Überschreiten des Endpunktes der Reaktion eine Umladung desselben stattgefunden hat, dass es nun den entgegengesetzten Wanderungssinn zeigt, als in dem Stadium, als dieses Ion noch in ungenügender Menge vorhanden war. Oder noch drastischer. Wenn man ein mit überschüssigem Jodkalium gewonnenes Jodsilberhydrosol, welches also negativen Ladungssinn besitzt, weitgehend durch Dialyse von $K^{\cdot}$, NO_3' und auch KJ befreit, so zeigt es sich, dass dasselbe wohl von sehr kleinen Mengen verdünnter Silbernitratlösung vollkommen gefällt wird, dass aber grössere Mengen dieses Elektrolyten keine Gelbildung, sondern nur Umladung des Hydrosoles in ein positiv geladenes Hydrosol bewirken.

Oder wenn man die Untersuchung nach der Methode von Buxton und Teague vornehmen würde, so würde man erkennen, dass sehr stark verdünnte Silbernitratlösung keine Fällung bewirkt, wir haben die Nachzone vor uns, dann käme eine Flockungszone, dann die sekundäre Nichtflockungszone und endlich von einer bestimmten Konzentration an würde mit steigender Konzentration stets Fällung eintreten. Wir hätten also hier ein eklatantes Beispiel einer unregelmässigen Reihe und zwar dasselbe Bild vor uns, welches auch bei der Einwirkung von $FeCl_3$ auf das Platinhydrosol sich zeigt. Nur sind wir hier in der angenehmen Lage, genau die Ursache der Erscheinung angeben zu können. Die Ionenreaktion zwischen $Ag^{\cdot}$ und J' zeigt, dass gerade eine bestimmte Menge des einen der reagierenden Ionen im Überschuss bleiben muss, dass mit beginnendem weiteren Verschwinden dieser Menge Fällung einzutreten beginnt, welche vollständig ist, sobald die Ionenreaktion gerade beendet ist. Es kommt also hier zunächst nicht auf die Konzentration des fällenden Stoffes an, sondern vielmehr im wesentlichen auf seine absolute Menge, wenn nicht die Konzentration

so klein ist, dass die Dissociationsverhältnisse des wesentlichen Ions so gut wie gar nicht geändert werden. Wenn man also zu dem durch Dialyse gereinigten negativ geladenen Jodsilberhydrosol Silbernitratlösung gibt, so wird eine allerdings sehr geringe Menge dieses Reagenzes deshalb keine Fällung bewirken, weil infolge der starken Adsorptionswirkung des *AgJ* immer noch ein kleiner Überschuss über die gerade für den Hydrosolzustand massgebende Menge *KJ* im Hydrosol auch trotz der dialytischen Reinigung vorhanden sein wird. Mit steigender Silbernitratmenge wird die Gelbildung bis zur Vollständigkeit zunehmen und dieser Punkt wird dann erreicht sein, wenn gerade alle Jodionen durch $Ag^{\cdot}$ in den höchst geringen Dissociationszustand des *AgJ* übergegangen sind, dessen J'-Konzentration nicht genügt, um das *AgJ*-Hydrosol zu bilden. Wird aber mit einem Male eine diese Grösse überschreitende Menge $Ag^{\cdot}$ hinzugesetzt, so wird keine Fällung eintreten, weil das überschüssig hinzukommende $Ag^{\cdot}$-Ion nun eine Umladung des zuerst negativ geladenen *AgJ*-Hydrosoles in das positiv geladene Hydrosol bewirkt. Aber ganz unempfindlich gegen $AgNO_3$ ist auch dieses umgeladene Hydrosol nicht, vielmehr hängt nun die Wirkung des $AgNO_3$ von seiner Konzentration ab. $AgNO_3$ in geringer Konzentration auch in noch so grosser Menge zugesetzt, bewirkt keine Fällung. Von einem gewissen Schwellenwerte an aber tritt Fällung ein. Das macht sich dadurch geltend, dass bei der Ionenreaktion zwischen $Ag^{\cdot}$ und J', bei der $Ag^{\cdot}$ im Überschusse bleibt, eine Grenzkonzentration existiert, von der an Hydrosolbildung überhaupt nicht mehr eintritt. Schematisch könnte man diese Verhältnisse vielleicht so darstellen: das negativ geladene dialysierte Jodsilberhydrosol enthält eine gewisse Menge Jodkalium, dessen Jodion irgendwie mit dem Jodsilber verbunden ist, und ihm die Ladung erteilt, während das Kaliumion in äquivalenter Menge in Lösung sich befindet. Vielleicht ist auch noch eine geringe Menge *KJ* im Überschusse vorhanden, welche durch Dialyse nicht ganz entfernt wurde. Wir haben:

$$xAgJ.J' + K^{\cdot}, \quad \text{eventuell:} \; + \frac{1}{y} K^{\cdot} + \frac{1}{y} J'$$ [1]).

Hierzu tritt nun $AgNO_3$ hinzu. Eine höchst geringe Menge wird sich zunächst mit dem $\frac{1}{y} KJ$ umsetzen, also an dem Zustand des Hydrosoles nichts ändern (Nachzone), eine grössere dagegen wird das J' be-

[1]) Von stöchiometrischen Verhältnissen zwischen *AgJ* und dem hydrosolbildenden Ion ist natürlich keine Rede.

anspruchen, welches dem Hydrosol angehört, z. B. gerade die dem vorhandenen J' äquivalente Menge:

$$xAgJ.J' + K^{\cdot} + Ag^{\cdot} + NO_3' = (x+1)\ AgJ + K^{\cdot} + NO_3',$$

es tritt teilweise, oder in dem angenommenen Beispiele vollkommene Fällung des elektrisch neutralen AgJ-Gels ein. Wird aber mit einem Male ein Überschuss von $AgNO_3$ in verdünnter Lösung zugebracht, so tritt folgende Zustandsänderung ein, z. B.:

$$xAgJ.J' + K^{\cdot} + 2Ag^{\cdot} + 2NO_3' = (x+1)\ AgJ.Ag^{\cdot} + NO_3' + \\ + K^{\cdot} + NO_3'.$$

Ein Zusatz von $AgNO_3$ von bestimmter Konzentration ab wird aber hier ebenso wie ein solcher von KNO_3 Fällung herbeiführen, offenbar da dieser dann die elektrische Dissociation des für den Hydrosolzustand massgebenden $AgNO_3$ unter den für die Ausübung dieser Funktion nötigen Grad herabdrückt. Dass hierzu verhältnismässig bedeutende Konzentrationen nötig sind, leuchtet ohne weiteres ein.

Man sieht, dass die am Jodsilberhydrosol und allgemein an Silberhydrosolen gemachten Erfahrungen zu ganz ähnlichen Anschauungen über die Natur dieser Hydrosole führt, wie sie wohl zuerst Jordis[1]) für das Kieselsäure- und das Eisenoxydsol ausgesprochen hat. Auch Zsigmondy[2]) stellte schematische Formeln zur Erklärung der Ladung des Goldhydrosoles auf. Ferner beruhen die Theorien von Billitzer[3]) über die Gelbildung auf analogen Überlegungen. Endlich ist Duclaux[4]) durch Untersuchung namentlich des Kupriferrocyanidsoles und neuerdings Malfitano[5]) durch Studium der Bildung des Grahamschen Eisenoxydsoles zu den gleichen Resultaten gelangt. Hiernach darf man wohl der Überzeugung Ausdruck geben, dass ein Hydrosol durch Bildung eines Ions zustande kommt, welches einen höchst komplexen und, wenn man so sagen darf, schweren Neutralteil (vielleicht in Molekularbindung) enthält.

Endlich möchte ich auch noch die hochinteressanten von Buxton und Teague[6]) studierten Einwirkungen negativ geladener Hydrosole und saurer Farbstoffe auf positiv geladene Hydrosole und basische Farbstoffe in Parallele stellen zu der Einwirkung eines negativ geladenen, d. h. durch überschüssiges Jodkalium entstandenen Jodsilber-

[1]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen **36**, 65 (1904).
[2]) Zur Kenntnis der Kolloide. Jena 1905, S. 168.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903); **54**, 129 (1905).
[4]) Thèses (1904); Journ. Chim. phys. **5**, z. B. S. 33 (1907).
[5]) Z. B. Revue gén. des Sciences **19**, 620 (1908).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 469, 489 (1907); **62**, 287 (1908).

hydrosoles auf ein positiv geladenes, mit überschüssigem Silbernitrat dargestelltes Jodsilberhydrosol. Man kann ganz allgemein sagen: Entgegengesetzt geladene Hydrosole werden sich nach Massgabe ihres Gehaltes an hydrosolbildenden Ionen gegeneinander verhalten und es wird immer dann ein Fällungsoptimum eintreten, wenn diese gegenseitig ihre Ladungen gerade neutralisieren. Folgende Versuche beweisen diese Regel. 40 ccm $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$-Lösung zu 50 ccm $^1/_{20}$-norm. KJ-Lösung unter Umschütteln gebracht, ergeben ein vollkommenes und auch in dickerer Schicht klar durchsichtiges, negativ geladenes Hydrosol, welches ich mit A_1 bezeichnen will. 40 ccm $^1/_{20}$-norm. KJ-Lösung zu 50 ccm $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$-Lösung ebenso gefügt, ergeben ein vollkommenes, aber in dicker Schicht etwas weniger durchsichtiges, positiv geladenes Hydrosol B_1. Bringt man nun 10 ccm B_1 aus einer Bürette unter kräftigem Umschütteln langsam zu 10 ccm A_1, so bleibt das negativ geladene Hydrosol so lange unverändert, bis ungefähr 9·5 ccm von B_1 zugeflossen sind, nur bemerkt man, dass die Durchsichtigkeit immer geringer wird, dann bilden sich Flocken in der Flüssigkeit, und wenn 10 ccm B_1 zugefügt sind, ist die Fällung vollständig. Ganz analog verläuft der Vorgang, wenn man 10 ccm A_1 zu 10 ccm B_1 langsam zufliessen lässt, nur beginnt die Gelbildung entsprechend der grösseren Unbeständigkeit des positiv geladenen Jodsilberhydrosoles (welches also einer grösseren absoluten Menge überschüssigen Silberions bedarf, als das negative Sol Jodion zu seiner Erhaltung braucht) früher, bei etwa 9·0 ccm Zusatz von A_1, ist aber auch erst vollständig, wenn 10 ccm von diesem zugebracht worden sind. (Tabelle, Spalte 1 und 2). Verwendet man Hydrosole, die entstanden sind einmal durch Zusatz von 48 ccm $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$-Lösung zu 50 ccm $^1/_{20}$-norm. KJ-Lösung, Hydrosol A_2, bzw. durch Zusatz von 48 ccm $^1/_{20}$-norm. KJ-Lösung zu 50 ccm $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$-Lösung, Hydrosol B_2, so ist beim Zusammenbringen gleicher Volumenteile beider Hydrosole zueinander, falls man die beim vorigen Versuche angegebenen Arbeitsbedingungen einhält, ganz der gleiche Vorgang zu beobachten mit dem Unterschiede, dass der Fällungsbeginn schon eher eintritt und zwar beträchtlich eher, wenn 10 ccm A_2 zu 10 ccm B_1 langsam zugebracht werden, als wenn 10 ccm B_2 langsam zu 10 ccm A_2 treten. (Tabelle, Spalte 3 und 4). Endlich entsteht keine Fällung, wenn man schnell einen Überschuss, z. B. von B_1 zu A_1, also etwa 12 ccm von dem ersteren zu 10 ccm des zweiten hinzufügt. Die Gelbildung ist eben eine Zeitreaktion, die nicht eintreten kann, wenn der Neutralpunkt schnell überschritten wird.

In den bisher angeführten Beispielen enthalten die Hydrosole A

und B gleiche absolute Mengen sowohl von dem jeweiligen hydrosolbildenden Ion als auch von dem durch Ionenreaktion entstandenen Jodsilber. Hier liegt, wie gezeigt, das Fällungsoptimum bei gleichen Volumenteilen beider Hydrosole. Anders dagegen wird das Verhältnis, wenn beide Hydrosole verschieden zusammengesetzt sind. Ich habe deshalb die Einwirkung von A_2 auf B_2, von B_2 auf A_1, von A_2 auf B_1 und von B_1 auf A_2 studiert. Endlich habe ich noch die Hydrosole A_3 und B_3 dargestellt, von denen A_3 durch Einfliessenlassen von 46 ccm $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$-Lösung in 50 ccm $^1/_{20}$-norm. KJ-Lösung, B_3 durch Eintragen von 46 ccm $^1/_{20}$-norm. KJ-Lösung in 50 ccm $^1/_{20}$-norm. $AgNO_3$-Lösung entsteht, und habe das gegenseitige Verhalten von A_2, B_3, A_3 und B_2 zueinander untersucht. Es enthalten gleiche Mengen hydrosolbildender Ionen, nämlich $0{\cdot}01^0$ Millimole KJ, bzw. $AgNO_3$, 1·8 ccm von A_1 und B_1, 4·8 ccm von A_3 und B_3 und 9·8 ccm A_2 und B_2 und geben in diesen Verhältnissen gemischt theoretisch und praktisch das Fällungsoptimum. Fällungsbeginn und annähernde Vollständigkeit der Fällung sind aus der Tabelle zu ersehen.

Von den angeführten Zahlen kann man keine grosse Genauigkeit verlangen, weil die Fällung als eine durch die Zeit beeinflusste Reaktion abhängig ist von der Schnelligkeit des Einfliessenlassens des Hydrosoles, von der Zeit, die zur Beobachtung des Fällungseintrittes erfor-

	1	2	3	4
Untersuchtes Hydrosol	10 ccm A_1 mit $0{\cdot}22$ Millimol AgJ und $0{\cdot}05^5$ Millimol KJ	10 ccm B_1 mit $0{\cdot}22$ Millimol AgJ und $0{\cdot}05^5$ Millimol $AgNO_3$	10 ccm A_2 mit $0{\cdot}24^5$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^0$ Millimol KJ	10 ccm B_2 mit $0{\cdot}24^6$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^0$ Millimol $AgNO_3$
Fällungs-Beginn	9·5 ccm B_1 mit $0{\cdot}21$ Millimol AgJ und $0{\cdot}05^2$ Millimol $AgNO_3$	9·0 ccm A_1 mit $0{\cdot}20$ Millimol AgJ und $0{\cdot}05^0$ Millimol KJ	7·1 ccm B_3 mit $0{\cdot}17$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^7$ Millimol $AgNO_3$	4·4 ccm A_3 mit $0{\cdot}11$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^4$ Millimol KJ
Annähernd vollständige Fällung	—	—	9·2 ccm B_3 mit $0{\cdot}22^5$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^9$ Millimol $AgNO_3$	7·3 ccm A_3 mit $0{\cdot}18$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^7$ Millimol KJ
Theoretisches Fällungs-optimum	10 ccm B_1 mit $0{\cdot}22$ Millimol AgJ und $0{\cdot}05^5$ Millimol $AgNO_3$	10 ccm A_1 mit $0{\cdot}22$ Millimol AgJ und $0{\cdot}05^5$ Millimol KJ	10 ccm B_3 mit $0{\cdot}24^5$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^0$ Millimol $AgNO_3$	10 ccm A_3 mit $0{\cdot}24^6$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^0$ Millimol KJ

	5	6	7	8
Untersuchtes Hydrosol	1·8 ccm A_1 mit $0{\cdot}04^{0}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol KJ	9·8 ccm B_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol $AgNO_3$	9·8 ccm A_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol KJ	1·8 ccm B_1 mit $0{\cdot}04^{0}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol $AgNO_3$
Fällungs-Beginn	8·1 ccm B_2 mit 0·20 Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{8}$ Millimol $AgNO_3$	1 ccm A_1 mit $0{\cdot}02^{2}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{5}$ Millimol KJ	1·7 ccm B_1 mit $0{\cdot}03^{8}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{9}$ Millimol $AgNO_3$	7·0 ccm A_2 mit 0·17 Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{7}$ Millimol KJ
Annähernd vollständige Fällung	8·7 ccm B_2 mit 0·21 Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{9}$ Millimol $AgNO_3$	1·5 ccm A_1 mit $0{\cdot}03^{3}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{7}$ Millimol KJ	—	8·0 ccm A_2 mit $0{\cdot}19^{6}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{8}$ Millimol KJ
Theoretisches Fällungs-optimum	9·8 ccm B_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol $AgNO_3$	1·8 ccm A_1 mit $0{\cdot}04^{0}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol KJ	1·8 ccm B_1 mit $0{\cdot}04^{0}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol $AgNO_3$	9·8 ccm A_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol KJ

	9	10	11	12
Untersuchtes Hydrosol	9·8 ccm A_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol KJ	4·8 ccm B_3 mit $0{\cdot}11^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol $AgNO_3$	4·8 ccm A_3 mit $0{\cdot}11^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol KJ	9·8 ccm B_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol $AgNO_3$
Fällungs-Beginn	3·7 ccm B_3 mit $0{\cdot}08^{8}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{8}$ Millimol $AgNO_3$	5·5 ccm A_2 mit $0{\cdot}13^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{5}$ Millimol KJ	8 ccm B_2 mit $0{\cdot}19^{6}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{8}$ Millimol $AgNO_3$	2 ccm A_3 mit $0{\cdot}04^{8}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{4}$ Millimol KJ
Annähernd vollständige Fällung	4·8 ccm B_3 mit $0{\cdot}11^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol $AgNO_3$	7 ccm A_2 mit 0·17 Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{7}$ Millimol KJ	9·2 ccm B_2 mit $0{\cdot}22^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{9}$ Millimol $AgNO_3$	3·7 ccm A_3 mit $0{\cdot}08^{8}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}00^{8}$ Millimol KJ
Theoretisches Fällungs-optimum	4·8 ccm B_3 mit $0{\cdot}11^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol $AgNO_3$	9·8 ccm A_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol KJ	9·8 ccm B_2 mit 0·24 Millimol AgJ und 0·01 Millimol $AgNO_3$	4·8 ccm A_3 mit $0{\cdot}11^{5}$ Millimol AgJ und $0{\cdot}01^{0}$ Millimol KJ

derlich ist, und endlich von der Heftigkeit des Umschüttelns der Flüssigkeit.

Der Vergleich der einzelnen Versuche untereinander wird ferner dadurch erschwert, dass bei Hydrosolen, die nicht äquivalente Mengen der hydrosolbildenden Ionen enthalten, verschiedene Volumina zur Hervorrufung des Fällungsoptimums notwendig sind. Ich habe durch entsprechende Verdünnung der Hydrosole versucht, sämtliche auf äquivalente Mengen der massgebenden Ionen zu bringen, so, dass dann gleiche Volumina Fällungsoptimum geben würden. Aus den entsprechenden Versuchen, für die ich Zahlen nicht anführen will, geht nur hervor, dass stets *B* eher gefällt wird, als *A*. Dann aber scheint sich zu zeigen, dass durch die Verdünnung die Beständigkeit der Hydrosole derart verändert wird, dass sie nun erst recht nicht mehr vergleichbar sind; denn gerade diejenigen Hydrosole, die im Verhältnis zum Gehalte an Jodsilber die grössten Mengen hydrosolbildender Ionen enthalten, müssen am stärksten verdünnt werden, ihre Beständigkeit wird aber hierdurch noch ganz bedeutend erhöht, während gerade die unbeständigsten mit dem geringsten Gehalte an hydrosolbildenden Ionen nicht verdünnt werden, also im Verhältnis zu den verdünnten beständigen, noch viel unbeständiger erscheinen müssen. Doch werde ich über diesen Punkt noch weiter arbeiten.

Aus den aufgezeichneten Versuchen geht aber deutlich hervor, dass das Fällungsoptimum unabhängig von der Menge des im Hydrosol enthaltenen Jodsilbers beim Zusammentreffen äquivalenter Mengen hydrosolbildender Ionen eintritt. Es geht aber weiter aus ihnen hervor, dass der Fällungsbeginn umso eher sich bemerkbar macht, einmal je unbeständiger das untersuchte Hydrosol ist, d. h. je geringere Mengen hydrosolbildender Ionen im Vergleich zum Jodsilber vorhanden sind. Das lehrt namentlich ein Vergleich der gegenseitigen Einwirkung von A_1 und B_1 mit der von A_2 und B_2. Ferner wird meist dann eher Fällungsbeginn eintreten, wenn ein Hydrosol *B* zur Untersuchung vorliegt. Die Ursache hierfür wurde schon oben angegeben. Endlich glaube ich aus den Versuchen entnehmen zu können, dass auch ein relativ hoher Gehalt an Jodsilber in dem Hydrosole, welches zu dem zu untersuchenden hinzutritt, den Fällungsbeginn zu niedrigeren Werten verschiebt. Das ist auch nicht anders zu erwarten, da ja von mir stets schon beobachtet wurde, dass ein bestimmtes Mindestmass an hydrosolbildendem Ion in einem Hydrosole enthalten sein muss, wenn anders dasselbe nicht ins Gel übergehen soll. Hierfür sind namentlich die in Spalte 5, 9 und 11 beschriebenen Versuche Beispiele, während Spalte 7 das

Gegenbeispiel bietet; denn hier tritt das positiv geladene Hydrosol B_1, welches den geringsten Jodsilbergehalt besitzt, zu dem Hydrosol A_2 hinzu und deshalb liegt der Fällungsbeginn nahe am Fällungsoptimum. Die gewonnene Erfahrung kann man auch so ausdrücken. Der Fällungsbereich ist nach beiden Seiten umso enger, je beständiger die aufeinander reagierenden Hydrosole sind (oder was dasselbe ist, je mehr hydrosolbildende Ionen im Verhältnis zum Jodsilber zugegen sind), der Fällungsbereich wird umgekehrt erweitert nach der Seite des unbeständigeren (also wenig von dem hydrosolbildenden Ion enthaltenden) Hydrosols und zwar umso mehr, je unbeständiger dasselbe ist. Die gefundenen Gesetzmässigkeiten stimmen vorzüglich mit den Resultaten der Untersuchungen Teagues und Buxtons überein, welche fanden, dass Fällungsoptimum stets bei Zusammentreffen äquivalenter Mengen entgegengesetzt geladener Farbstoffe (denn nur hier kann man von Äquivalenz reden) zu beobachten ist, und dass der Fällungsbereich stets nach der Seite des weniger kolloidalen Stoffes Ausbreitung erfährt.

Wenn diese Untersuchungen auch unter rein theoretischen Gesichtspunkten unternommen wurden, so sind sie doch vielleicht auch in praktischer Hinsicht insofern nicht ganz bedeutungslos, da ja die Immunitätsreaktionen im Grunde wohl nichts weiter sind, als eine gegenseitige Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosole.

Dresden, Laboratorium für Elektrochemie und physik. Chemie der Techn. Hochschule.

Phenol and *m*-nitrophenol as acids.

By

Harald Lundén.

1. Hydrolysis of ammonium phenolate.

The most accurate methods for determining the dissociation constants of acids or bases are the following: 1. For acids or bases with dissociation constants not smaller than 10^{-6}: Measurement of the conductivity of the pure electrolyte. 2. For very weak acids or bases: Measurements of the hydrolysis of salts. The sodium salts and the chlorides have been almost exclusively used for this purpose. For acids or bases, whose dissociation constants lie between 10^{-7} and 10^{-10}, the conductivity and the hydrolysis of the salts mentioned are very feeble; consequently neither the one nor the other can be measured with accuracy. In a previous paper[1]) I have therefore pointed out, that in such cases the measurement of the hydrolysis of a salt of the weak acid (or base) under examination with a weak base (or acid) gives satisfactory results.

From measurements of the conductivity of ammonium phenolate I have, by a method previously described[1]), calculated the dissociation constant of phenol.

For the conductivity at infinite dilution of ammonium phenolate I have adopted the following values[2]):

10°	15°	25°	40°	50°
78	89	110	146	170.

In the following tables the concentrations are expressed in gram molecules per liter mixture. $\varkappa$ denotes the specific, Λ the molecular conductivity, k_a the dissociation constant of phenol, k_b that of ammonia,

[1]) Journ. Chim. phys. 5, 145 (1907). Meddelanden fr. Vet.-Akad. Nobelinstitut Bd. 1, Nr. 7. Cfr. Journ. Chim. phys. 5, 574 (1907). Meddel. Vet.-Akad. Nobelinstitut, Bd. 1, Nr. 8 (1907).

[2]) Cfr. Table 2 and 3 in my paper "Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen", Samml. ch. und ch.-techn. Vorträge, Stuttgart 1908. — The velocity of the H_4N-ion has been determined by Kohlrausch, Sitz.-Ber. der Akad. der Wiss. zu Berlin (1902).

K_w the product of the concentrations of the ions of water, γ the degree of dissociation of ammonium phenolate (at the concentration z), z the concentration of the non-hydrolysed salt.

The conductivity of the water used for the solutions was in reciprocal ohms: at 10° $0{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$, at 25° $1{\cdot}00 \cdot 10^{-6}$, at 50° $1{\cdot}67 \cdot 10^{-6}$. It was substracted from the observed conductivities of the solutions examined.

Table 1.

Temp.	$10^6 \cdot \varkappa_{obs.}$	γ	z	$\frac{k_a \cdot k_b}{K_w}$
Phenol 0·02092-norm. + Ammonia 0·01846-norm.				
10	531·1	0·907	0·00750	0·315
15	567·2	0·910	0·00699	0·254
25	627·4	0·915	0·00622	0·180
40	684·7	0·926	0·00505	0·103
50	702·3	0·932	0·00442	0·073
Phenol 0·01046-norm. + Ammonia 0·00923-norm.				
10	272·0	0·940	0·00370	0·324
15	291·1	0·943	0·00346	0·264
25	323·2	0·946	0·00310	0·190
40	355·6	0·953	0·00255	0·111
50	367·3	0·956	0·00225	0·081
Phenol 0·02074-norm. + Ammonia 0·00916-norm.				
10	355·2	0·927	0·00490	0·307
15	381·3	0·930	0·00460	0·248
25	425·1	0·935	0·00412	0·177
40	467·7	0·943	0·00339	0·101
50	482·2	0·947	0·00298	0·073

	10°	15°	25°	40°	50°
Mean: $\frac{k_a \cdot k_b}{K_w}$	0·315	0·255	0·183	0·105	0·076
$k_b \cdot 10^5$ [*Lundén*][1])	1·630	1·712	1·866	1·983	1·963
k_a / K_w	19300	14900	9800	5300	3850

The constant K_w has been determined by F. Kohlrausch-A. Heydweiller [$1{\cdot}11 \cdot 10^{-14}$ at 25°][2]), H. Lundén [$1{\cdot}05 \cdot 10^{-14}$ at 25°][3]), and by A. A. Noyes [$0{\cdot}82 \cdot 10^{-14}$ at 25°][4]); the mean value of these figures is $0{\cdot}99 \cdot 10^{-14}$ at 25°. As the most probable value for the heat

[1]) Journ. Chim. phys. 5, 579 (1907). Meddelanden fr. Vet.-Akad. Nobelinstitut, Bd. 1, No. 8 (1907).

[2]) Wied. Ann. 53, 234 (1894).

[3]) Journ. Chim. phys. 5, 574 (1907).

[4]) A. A. Noyes, Conductivity of aqueous solutions, Carnegie Inst. Washington. Publication No. 63, 1907.

of dissociation of water we may acccept the value $-14700 + 50 . t$ gram-cal.[1]). From these data we can calculate the value of K_w at different temperatures by means of the formula:

$$\frac{1}{K_w} \cdot \frac{dK_w}{dT} = -\frac{-14700 + 50(T-273)}{RT^2}.$$

Using the values of K_w thus obtained (viz. table 2, line 3), I have calculated the dissociation constant of phenol (viz. table 2, line 4).

In previous investigations, the figures found by Kohlrausch-Heydweiller have been almost exclusively used for such calculations; for the sake of comparison I have also calculated the constant k_a under the adoption of their values of K_w (viz. table 2, line 2).

Table 2.

	10°	15°	25°	40°	50°
$K_w . 10^{14}$ (*Kohlrausch-Heydweiller*)	0·31	0·49	1·11	3·26	6·15
$k_a . 10^{10}$	0·60	0·73	1·09	1·73	2·37
$K_w . 10^{14}$	0·29	0·44	0·99	2·86	5·31
$k_a . 10^{10}$	0·56	0·66	0·97	1·51	2·05

J. Shields[2]) and A. Hantzsch[3]) have determined the constant k_a/K_w for phenol by measurement of the hydrolysis of the sodium salt. Shields found: $k_a/K_w = 10700$ (at 24·1°), Hantzsch found: 10400 (at 25°). Owing to the small value of the hydrolysis of the sodium salt, the experimental errors in these determinations are relatively great. J. Walker[4]) has measured the conductivity of solutions of pure phenol. He found at 18°: $k_a = 1{\cdot}3 . 10^{-10}$. The conductivity being very small, even the slightest trace of impurities has great influence on this measurement. We must therefore consider the agreement between my values and the figures obtained by the authors mentioned as very good.

K. Buch[5]) has measured the partial pressure of ammonia over solutions of ammonium phenolate, and from these measurements he has calculated the quantity $K_w . \gamma^2 / k_a . k_b$. On account of the increase of dissociation with increasing dilution, this quantity increases as the dilution increases. From the values found by Buch we obtain by extrapolation to infinite dilution ($\gamma = 1$):

---

[1]) H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Stuttgart 1908.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167 (1893).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1899).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 137 (1900).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 692 (1908).

$$K_w / k_a . k_b = 6 \quad \text{or} \quad k_a . k_b / K_w = 0{\cdot}17 \text{ at } 25^{\circ}.$$

This figure agrees well with the values found above (table 1).

I have also measured the conductivity of phenol solutions. In the following table $\varkappa_{obs.}$ denotes the direct observed specific conductivities, the figures denoted by $\varkappa_{calc.}$ are calculated from the already determined values of k_a (table 2, line 2), $\varkappa_{H_2O}$ denotes the conductivity of the water used for the solutions.

Table 3.

Temp.	Normality 0·1877 $10^6 . \varkappa_{obs.}$	Normality 0·1877 $10^6 . \varkappa_{calc.}$	Normality 0·06975 $10^6 . \varkappa_{obs.}$	Normality 0·06975 $10^6 . \varkappa_{calc.}$	$10^6 . \varkappa_{H_2O}$
10	1·13	1·00	0·80	0·50	0·49
25	1·87	1·73	1·34	1·05	0·78
50	3·41	3·43	2·40	2·08	1·19

The sample used in these experiments has consequently been very pure.

2. Conductivity of *m*-nitrophenol.

I have measured the conductivity of two solutions of *m*-nitrophenol (melting point 96°). The conductivity being very feeble, great care was taken in preparing the solutions.

For the conductivity at infinite dilution I have adopted the same values that I have found for *p*-nitrophenol[1]).

Table 4.

Conductivity of the water $\varkappa_{H_2O} = 1{\cdot}20 . 10^{-6}$ at 25°. $\Lambda = \varkappa_{obs} . v . 10^3$.

Temp.	$v = 29{\cdot}81$ Λ	$v = 29{\cdot}81$ $k_a . 10^9$	$v = 61{\cdot}36$ Λ	$v = 61{\cdot}36$ $k_a . 10^9$	$k_a . 10^9$ Mean
10	0·093	3·33	0·133	3·27	3·30
15	0·111	3·93	0·157	3·84	3·89
25	0·152	5·36	0·215	5·23	5·30
40	0·221	7·77	0·314	7·59	7·68
50	0·272	9·58	0·387	9·42	9·50

A. F. Holleman[2]) has determined the dissociation constants for the three nitrophenols by conductivity measurements. For *m*-nitrophenol he has found the value $10 . 10^9$ at 25°, or a value about double to that I have found. Owing to the very feeble conductivity of this acid, the influence of impurities is relatively great. I consider however the values tabulated above as very near the true ones.

[1]) Journ. Chim. phys. 5, 586 (1907). Meddelanden fr. Vet.-Akad. Nobelinstitut, Bd. 1, No. 8, p. 12.

[2]) Rec. Trav. des Pays-Bas 21, 444 (1902).

Table 5.

Dissociation constants of the three nitrophenols.

		10°	15°	25°	40°	50°	
ortho	$k_a.10^8$			6·8			*A. F. Holleman*[1])
meta	$k_a.10^9$	3·3	3·9	5·3	7·7	9·5	*H. Lundén*
para	$k_a.10^8$	4·5	5·2	7·0	10·2	12·7	*H. Lundén*[2])
				6·5			*A. F. Holleman*[1])

The constant for the meta acid is very much less than that of the isomers. The constants of the ortho and para acids are very nearly equal.

3. Heat of neutralisation and dissociation of phenol.

From the determined values of the hydrolytic (or dissociation) constant I have calculated the heat of neutralisation (or dissociation) in the same manner as described in a previous paper[3]). $U_{diss.}$ denotes the heat of dissociation, $U_{neutr.}$ the heat of neutralisation of a weak acid (or base) with a strong base (or acid), U_w the heat of dissociation of water.

From the values of $k_a.k_b/K_w$ (Table 1) I have calculated the heat of neutralisation of phenol with ammonia, i. e. the heat of the reaction:

1 gram-mol. completely undissociated phenol + 1 gram-mol. completely undissociated ammonia → 1 gram-mol. completely dissociated ammonium phenolate + H_2O.

I have found: $U_1 = 4997 + 51{\cdot}5\,.\,t$ gram-cal. From this value we calculate the following figures:

		0°	10°	15°	25°	40°	50°
$\frac{k_a.k_b}{K_w}$	obs.	—	0·315	0·255	0·183	0·105	0·076
	calc.	0·44	0·310	0·260	0·183	0·107	0·074
U_1			5510	5770	6290	7060	7570

We have:

$$U_1 - (U_{diss.} \text{ for ammonia}) = U_{neutr.} \text{ for phenol},$$
$$U_{neutr.} + U_w = U_{diss.}$$

Using the following values:

$$U_{diss.} \text{ for ammonia} = -2608 + 58{\cdot}05\,.\,t\ ^4),$$
$$U_w = -14700 + 50\,.\,t,$$

we obtain:

---

[1]) Rec. Trav. des Pays-Bas **21**, 444 (1902).

[2]) Journ. Chim. phys. **5**, 586 (1907).

[3]) Journ. Chim. phys. **6**, 681 (1908), Meddelanden fr. Vet.-Akad. Nobelinstitut Bd. 1, Nr. 12 (1908).

[4]) Lundén, Journ. Chim. phys. **5**, 596 (1907).

$U_{\text{neutr.}}$ for phenol $= 7605 - 6{\cdot}5 \, . \, t$ gram-cal.,

$U_{\text{diss.}}$ for phenol $= -7095 + 43{\cdot}5 \, . \, t$ gram-cal.

M. Berthelot[1]) has made a very extensive study of the thermochemistry of phenol.

§ 1. He neutralized phenol with ammonia (phenol 0·01-norm + ammonia 0·7-norm., equivalent quantities, temperature about 20°) and found the heat evolved to be 2000 gram-cal. According to the figures in table 1, the degree of hydrolysis of the salt is in this case 0·66, consequently only 0·34 part of the phenol was converted into salt. Hence, the true heat of neutralisation with ammonia ought to be 5900 gram-cal. at 20°. The value that I have calculated from my measurements of the constant $k_a \, . \, k_b / K_w$ is 6030 gram-cal. The agreement is very good.

§ 2. Berthelot also neutralized phenol with sodium hydrate. If we introduce the necessary correction for the hydrolysis of the sodium salt, we obtain the following figures:

	Observed	Corrected
1 gram-mol C_6H_5OH 0·1-norm. + 1 gram-mol $NaOH$ 1-norm.	7340	7550
2 „ „ + 1 „ „	7420	7440
1 „ „ + 1·5 „ „	7460	7560
1 „ 0·25-norm. + 1 „ „	7390	7820
Mean:		7590 gr-cal.

The value calculated above is 7480 gram-cal. at 20°. The agreement is good.

§ 3. Finally Berthelot determined the heat of dissociation of phenol, by measuring the heat evolved by the reaction:

1 gr-mol. C_6H_5OK + 1 gr-mol. $HCl \rightarrow$ 1 gr-mol. C_6H_5OH + 1 gr-mol. KCl.

The heat of this reaction is numerically equal to the heat of dissociation of phenol. Berthelot found 6100 gram-cal. The value given above is — 6310 gram-cal. at 20°.

The agreement between the calorimetrically determined figures and those calculated from the hydrolysis experiments is consequently very good.

4. Heat of dissociation and neutralisation of *m*-nitrophenol.

From the figures in table 4 we calculate:

$$U_{\text{diss.}} = -6180 + 47{\cdot}9 \, . \, t \text{ gram-cal.}$$

$$U_{\text{diss.}} - U_w = U_{\text{neutr.}} = 8520 - 2{\cdot}1 \, . \, t \text{ gram-cal.}$$

P. Alexéeff and E. Werner[2]) have calorimetrically determined

[1]) Ann. Chim. phys. (4) **29**, 305 (1873).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 92 (1890).

the heat of neutralisation to be 8390 gram-cal. The temperature, at which the experiments were carried out, is not mentioned; probably it was however not far from 20°. From the value of $U_{\text{neutr.}}$ given above we obtain 8480 at 20°. The agreement between the two different determinations is good.

5. Influence of temperature on the total and free energy.

The total energy attending a dissociation (or a neutralisation) is equal to the calorimetrically measured heat of dissociation (or neutralisation); the free energy can be calculated by the formula:

$$A = RT \log_{\text{nat.}} k$$

where k is the dissociation (or hydrolytic) constant. The variation with the temperature can be calculated from the equations:

$$U = A - T \cdot \frac{dA}{dT} \quad \text{and:} \quad -\frac{1}{T}\frac{dU}{dT} = \frac{d^2A}{dT^2}.$$

Table 6.

Dissociation equilibrium.

Reaction: 1 gram-mol acid → ions.

	U	A	$\frac{dU}{dT}$	$\frac{dA}{dT}$	$\frac{d^2A}{dT^2}$
Phenol	— 6010	— 13640	43·5	— 25·5	— 0·15
m-Nitrophenol	— 4980	— 11270	47·9	— 21	— 0·16

Neutralisation equilibrium.

Reaction: 1 gram-mol. acid + 1 gram-mol. of a strong base → 1 gram-mol. salt + H_2O.

	U	A	$\frac{dU}{dT}$	$\frac{dA}{dT}$
Phenol	7440	7810	— 6·5	1
m-Nitrophenol	8470	10180	— 2·1	5·5

In a previous paper[1]) I have pointed out that for weak acids or bases we have:

For dissociation equilibria: $\frac{dU}{dT} > 0, \quad \frac{dA}{dT} < 0.$

For neutralisation equilibria: $\frac{dU}{dT} < 0, \quad \frac{dA}{dT} > 0$ (in the most cases).

Further I have found that the heat of neutralisation of weak acids with weak bases increases with increasing temperature[2]).

The figures tabulated above confirm these rules.

[1]) Journ. Chim. phys. **6**, 694 (1908). Meddelanden fr. Vet.-Akad. Nobelinstitut Bd. 1, Nr. 12 (1908).

[2]) Journ. Chim. phys. **5**, 607 (1907). Meddelanden fr. Vet.-Akad. Nobelinstitut Bd. 1, Nr. 8 (1907).

Stockholm, Nobel Institution, Physical Chemistry Laboratory, February 1909.

Eine partielle Umkehrung optischer Antipoden[1])?

Von

O. Lutz.

Vor etwa zwölf Jahren hat P. Walden[2]) in einer Reihe von Arbeiten die überraschende Tatsache nachgewiesen, dass man von einem optischen Antipoden unter Umständen zum andern übergehen kann ohne Zuhilfenahme der racemischen Verbindungen. Seine Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die optisch aktiven Monohalogenbernsteinsäuren, die zugehörigen Apfelsäuren nebst einigen Derivaten und die natürliche Asparaginsäure. Als Reagenzien dienten ihm: 1. Phosphorpentachlorid und -bromid, Ammoniak, Kalium-, Natrium-, Lithiumhydroxyd und ähnliche, — 2. Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Thallium- und Palladiumoxydulhydrat und Wasser, — 3. Salpetrige Säure und Nitrosylbromid. Während die unter 1 aufgezählten Verbindungen normal wirken, sollen die unter 2. angeführten optische Umkehrung der Antipoden bewerkstelligen. In bezug auf die dritte Klasse liess der Autor die Frage nach der Art ihrer Wirksamkeit offen.

Diese Beispiele von optischer Umkehrung sind vor kurzem von E. Fischer[3]) und seinen Mitarbeitern durch zahlreiche andre vermehrt worden. So konnte z. B. die Waldensche Inversion am Alanin[4]), Leucin[5]) und Valin[6]) nachgewiesen werden. Als Reagenzien dienten hierbei hauptsächlich Ammoniak und Nitrosylbromid, in zweiter Linie Kaliumhydrat und Silberoxyd.

Während P. Walden gewissen Reagenzien allein die umkehrende Wirkung zuschreibt und sie anomale, im Gegensatz zu den nicht umkehrenden oder normalen, nannte, zeigte E. Fischer, dass nicht allein die Natur des einwirkenden Reagens ausschlaggebend ist, sondern

---

[1]) Vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 841 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29,** 133 (1896); **30,** 2795 u. 3146 (1897); **32,** 1833 u. 1855 (1899).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40,** 489 (1907).

[4]) Ann. d. Chem. **340,** 171 (1905).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **39,** 2895 (1906); **41,** 2891 (1908).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 889 u. 2891 (1908).

auch die Struktur der organischen Verbindungen, welche dieser Einwirkung ausgesetzt werden. So gibt z. B. dasselbe Reagens, Nitrosylbromid mit *d*-Alanin die *l*-Brompropionsäure, mit *d*-Alaninester hingegen den *d*-Brompropionsäureester; es entsteht also einmal die Verbindung der *l*-Reihe, das andre Mal der Ester der *d*-Reihe; in einem der beiden Fälle findet mithin eine Umkehrung statt.

Einen ähnlichen Fall erhält man bei der Einwirkung von Anilin auf zwei so ähnliche Verbindungen, wie die *l*-Brombernsteinsäure und das *l*-Brombernsteinsäuremonamid[1]) (beide aus Asparagin mittels Nitrosylbromid darstellbar). Im ersten Falle entsteht ein *d*-Phenylasparagin $HOOC.CH(NHC_6H_5).CH_2.CONH_2$, im zweiten eine *l*-Phenylasparaginsäure $HOOC.CH(NHC_6H_5).CH_2.COOH$. Auch hier hat das gleiche Reagens, das Anilin, in dem einen Fall eine optische Inversion bewirkt, in dem zweiten Falle nicht.

Ammoniak kann ebenfalls bald ein normales, bald ein anomales Verhalten zeigen, wie E. Fischer und H. Scheibler[2]) an der *d*-Bromisovaleriansäure und dem naheverwandten *d*-Bromisovalerylglycin zeigten. Die erste Verbindung gibt bei der Einwirkung von Ammoniak *l*-Valin, die zweite (unter nachfolgender Hydrolyse) *d*-Valin. Es wirken somit zwei Umstände bei der Waldenschen Umkehrung mit, einmal die Natur des Reagenzes, das andre Mal — die Struktur der organischen Verbindung, welche der Reaktion unterworfen wird. Weitere Faktoren, wie die Temperatur, die Konzentration, die Art des Lösungsmittels u. a. m. sind bisher noch nicht eingehender berücksichtigt worden.

Wie P. Walden die Oxyde und Hydroxyde bezüglich ihrer Wirkung auf die optisch aktiven Halogenbernsteinsäuren in normale und anomale, d. h. optische Inversion bewirkende, einteilt, so kann man auch beim Ammoniak und den von ihm abgeleiteten Aminbasen eine ähnliche Unterscheidung treffen. Man hat normal wirkende Basen, wie Ammoniak[3]), Benzylamin[4]), Piperidin[5]) Hydrazin[6]) und Phenylhydrazin[7]) und anomal wirkende, wie Anilin[8]), *o*-, *m*- und *p*-Toluidin[9]). Die Er-

---

[1]) O. Lutz, „Stereochemische Untersuchungen", S. 88 u. 120 (1908). Russ.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2893 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2461 (1902).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2123 (1904).
[5]) Stereochemische Untersuchungen, S. 109 (Riga 1908). Russ.
[6]) Stereochemische Untersuchungen, S. 114.
[7]) Stereochemische Untersuchungen, S. 115.
[8]) Stereochemische Untersuchungen, S. 88.
[9]) Stereochemische Untersuchungen, S. 95, 96 u. 98.

mittlung der Konfiguration wird hier allerdings durch zwei Umstände erschwert:

1. Bei der Einwirkung von Hydroxyden oder Oxyden auf Halogenbernsteinsäuren erhält man die einfachsten Gebilde, die Äpfelsäuren, zurück, welche sich durch einfache optische Bestimmung in ihrer Natur erkennen lassen. Die Aminbasen hingegen geben bald Äpfelsäureamide, bald substituierte Asparaginsäuren und besonders die Zuteilung der letzteren zur Rechts- oder Linksreihe bereitet Schwierigkeiten; man kennt keine einfachen Methoden, um sie in Äpfelsäuren zurückzuführen und muss sich mit Analogieschlüssen begnügen.

2. Beide Reaktionen, die Säureamid- und Asparaginsäurebildung[1]), können parallel verlaufen und dann wäre der Fall denkbar, dass für manche Basen die Säureamidbildung normal vor sich geht, die Asparaginsäurebildung jedoch anomal (unter optischer Inversion) und umgekehrt, dass gewisse Amine also gleichzeitig zur ersten und zweiten Klasse gehören können. Einen solchen Fall glaube ich früher[2]) für Dibenzylamin und gegenwärtig für das Methylamin gefunden zu haben. Es wäre also der Fall einer teilweisen Umkehrung optischer Antipoden. Wären die entstehenden Verbindungen strukturgleich, so hätte man die längst bekannte Erscheinung der Racemisierung, der Bildung von inaktiven Produkten.

Methylamin und *l*-Brombernsteinsäure.

Die Einwirkung von Methylamin auf *l*-Brombernsteinsäure wurde in folgender Weise ausgeführt: Zu 20 g Säure, welche in etwa 150 ccm Methylalkohol gelöst war, fügte ich unter Eiskühlung 60 ccm einer 33 %igen wässerigen Methylaminlösung, liess etwa eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzte alsdann auf dem Wasserbade, teils um den Überschuss der Base zu vertreiben, teils um die Reaktion vollständig zu Ende zu bringen. Es bilden sich wechselnde Mengen von Salzen der Methylasparaginsäure und der Methylmalaminsäure (unter gewissen andern Temperatur- und Konzentrationsbedingungen entsteht auch Fumarsäure in isolierbarer Menge). Zur Trennung des Gemisches verfährt man am besten derart, dass man das Halogen durch Silbernitrat entfernt — man nimmt hierzu etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge $AgNO_3$ — und dann das Filtrat fraktioniert durch konzentrierte wässerige oder alkoholische Lösungen desselben Salzes fällt. Zunächst scheidet sich das weniger lösliche Salz

---

[1]) Vgl. E. Fischer und Raske, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1052 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 847 (1908).

der Methylasparaginsäure im Gemisch mit demjenigen der Methylmalaminsäure aus, in weiteren Fraktionen das Silbersalz der letzteren allein. Dieses Resultat ist zunächt schon durch die Analyse der Silbersalze angedeutet, wird aber weiter durch das eingehende Studium beider Verbindungen bekräftigt. Für die Asparaginsäure ist ein Silbersalz mit zwei Atomen Silber oder mit einem möglich, für Methylmalaminsäure jedoch nur mit einem.

Gef. *Ag*: 1. Fraktion	55·38 %	Ber. für $C_5H_7O_4NAg_2$	— 59·8 %
2. „	50·29	„ $C_5H_8O_4NAg$	— 42·5 %
3. „	42·49		
4. „	42·25		

Die *d*-*β*-Methylmalaminsäure, $HOOC.CH(OH).CH_2.CONHCH_3$.

Die letzten Fraktionen der Silbersalze enthalten nur diese Säure, und sie kann aus ihnen in reiner Form durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Nach der Zersetzung verdampft man das wässerige Filtrat vom Silbersulfid im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und trocknet den zurückbleibenden und sehr schwer kristallisierenden Syrup durch anhaltendes Durchleiten von mässig warmer, trockener Luft. Die quantitative Zusammensetzung wurde durch die Analyse kontrolliert.

0·1717 g Subst.: 0·2555 g CO_2 und 0·0894 g H_2O.
$C_5H_9O_4N$. Ber. *C* 40·78, *H* 6·18.
Gef. *C* 40·59, *H* 5·80.

In Wasser zeigt die Säure Rechtsdrehung:

Bei $c = 1·881$ und $l = 2$ ist $\alpha_D = +0·51°$, $[\alpha]_D = +13·5°$.
$c = 3·297$ und $l = 2$ ist $[\alpha] = +0·86°$, $[\alpha]_D = +13·0°$.

Dass die Säure die oben angeführte Struktur hat, also eine Hydroxylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom besitzt, geht aus der starken Steigerung der Rechtsdrehung bei Hinzugabe von Uranylnitrat und Alkali[1]) hervor. Beim Kochen mit Barythydrat verhält sich die Verbindung wie ein Säureamid; es wird quantitativ Methylamin abgespalten; im Rückstand verbleibt reine *d*-Äpfelsäure, welche mit Bleiacetat das charakteristische Bleisalz gibt und durch das Silbersalz auf ihre Zusammensetzung kontrolliert werden kann; mit dem Waldenschen Uranylreagens erhält man gleichfalls die frappante Steigerung der Rechtsdrehung. In Analogie mit den Resultaten früherer Arbeiten[2]) darf man wohl den Schluss ziehen, dass die Amidgruppe an dem

[1]) Vgl. P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2889 (1897).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2460 (1902); 37, 2123 (1904).

Karboxyl sitzt, welches die entferntere Stellung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom einnimmt. Doch ist das für den vorliegenden Zweck von untergeordneter Bedeutung. Wichtiger ist der dort geführte Nachweis, dass derartige Säureamide dieselbe Drehungsrichtung besitzen, wie die zugehörige Äpfelsäure und durch Verseifen ohne optische Inversion glatt in sie übergehen. Das aus *l*-Brombernsteinsäure und Methylamin entstehende Säureamid gehört somit der Reihe der *d*-Äpfelsäure an.

Die *l*-Methylasparaginsäure, $HOOC.CH(NHCH_3).CH_2.COOH + H_2O$.

Parallel mit dem Säureamid entsteht die Methylasparaginsäure und zwar in einer Ausbeute von 20—25%, wenn man die oben angeführten Bedingungen einhält. Man kann die Ausbeute bis auf 50%[1]) steigern, wenn man mit Methylamin in 15%iger alkoh. Lösung arbeitet und auch die *l*-Brombernsteinsäure in Äthylalkohol löst. Starkes Kühlen in einer Kältemischung ist während des Zusammengebens der reagierenden Verbindungen und auch längere Zeit nachher (1 Tag bei —10°) notwendig.

Zur Reindarstellung der Methylasparaginsäure werden die oben erwähnten ersten Fraktionen der Silbersalze in wässeriger Suspension durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat von Ag_2S engt man im Vakuumexsikkator ein und behandelt den Rückstand zur Entfernung der Methylmalaminsäure mit Methyl- oder besser Äthylalkohol. Die hierbei hinterbleibenden Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert und enthalten ein Molekül Kristallwasser; dieses kann durch Erhitzen im Vakuum über konz. Schwefelsäure bei 70° leicht entfernt werden:

0·6878 g Subst. verlieren bei 70—73° in 1½ Stde. 0·0738 g

Ber. für $C_5H_9O_4N + H_2O$ — 10·9% H_2O. Gef. 10·7% *W*.

Die getrocknete Säure schmilzt glatt bei 183—184°. Sie hat deutlich basische Eigenschaften, denn mit Salzsäure erhält man ein Salz von der Zusammensetzung $C_5H_9O_4N.HCl$ in durchsichtigen Täfelchen (Gefunden Cl — 18·84%, sollen 19·34%). Der Analyse wurde sowohl die kristallwasserhaltige (I), als auch die wasserfreie Säure (II) unterworfen.

I. 0·1728 g Subst.: 0·2293 g CO_2 und 0·1027 g H_2O.
II. 0·1281 „ „ 0·1910 „ „ „ 0·0730 „ „

$C_5H_9O_4N + H_2O$. Ber. C 36·36, H 6·66; $C_5H_9O_4N$, Ber. C 40·78, H 6·18.
Gef. (I) „ 36·19, „ 6·65; Gef. (II) „ 40·66, „ 6·38.

---

[1]) Das Methylamin neigt also gleich dem Anilin und ungleich dem Ammoniak und Benzylamin zur Asparaginsäurebildung. Vgl. E. Fischer u. K. Raske, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1053 (1907).

Eigenartige Resultate ergab die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens. Es zeigte sich, dass die Methylasparaginsäure, welche der Asparaginsäure sehr nahe stehen müsste, sich in optischer Beziehung wesentlich von ihr unterscheidet. Für alle Bestimmungen wurde die kristallwasserhaltige Säure benutzt und je 0·1240 g abgewogen = 0·1105 g wasserfreie Substanz; zu derselben fügte ich abgemessene Mengen Säure oder Alkali und füllte auf 20 ccm mit Wasser auf. Die Konzentration *c* war also = 0·5525, die Rohrlänge stets 2 dcm.

In Wasser war		$-\alpha_D = -0·17°$;	$[\alpha]_D = -15·4°$
„ „	+ 0·7 ccm HCl[1]);	$\alpha_D = -0·25$;	$[\alpha]_D = -22·6$
„ „	+ 2 „ HCl;	$\alpha_D = -0·32$;	$[\alpha]_D = -28·9$
„ „	+ 19·8 „ HCl;	$\alpha_D = -0·34$;	$[\alpha]_D = -30·8$
„ „	+ 5 „ $n/1\,NaOH$;	$\alpha_D = -0·33$;	$[\alpha]_D = -29·8$.

Vergleicht man hiermit das Drehungsvermögen der optisch aktiven Asparaginsäuren, so hat man für keine derselben ein analoges Verhalten.

d-Asparaginsäure:

Für $c = 0·5$ u. $l = 2$ + 2 ccm HCl (auf 20 ccm Flüssigkeit);	$[\alpha]_D = -28°$
„ „ „ „ + 5 „ $n/1\,NaOH$ (auf 20 ccm Flüssigkeit);	$[\alpha]_D = +\ 2·9$

l-Asparaginsäure:

„ „ „ „ + 2 „ HCl;	$[\alpha]_D = +26·9$
„ „ „ „ + 5 „ $n/1\,NaOH$;	$[\alpha]_D = -\ 2·6$.

Man dürfte wohl am ehesten die Drehungsrichtung in alkalischer Lösung als massgebend ansehen und die Methylasparaginsäure aus *l*-Brombernsteinsäure als zur Linksreihe gehörig bezeichnen. Alle Versuche, die Methylasparaginsäure in einfache Beziehung zu den optisch aktiven Äpfelsäuren zu bringen, sind bisher gescheitert. Doch hoffe ich auf einem Umweg, unter Zuhilfenahme der optisch aktiven Methylasparagine, den definitiven Beweis für die Konfiguration dieser eigenartigen Verbindung zu erbringen.

Vor längerer Zeit bereits ist gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf *l*-Brombernsteinsäure (aus gewöhnlicher Asparaginsäure und $NOBr$ dargestellt) viel *d*-Malaminsäure neben wenig *d*-Asparaginsäure (dem Antipoden der gewöhnlichen Asparaginsäure)[2]) entsteht. Diese beiden Verbindungen gehören nur dann der gleichen,

---

[1]) Die Salzsäure war 1·582-norm.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2460 (1902). „Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren", S 9. (Rostock 1899). — E. Fischer und Raske.

der Rechtsreihe an, wenn man nach P. Waldens[1]) erster Formulierung der Beziehungen zwischen den optisch aktiven Asparaginsäuren und Äpfelsäuren die Wirkung der salpetrigen Säure als die normale, die Wirkung des *NOCl* oder *NOBr* als die anomale, optische Umkehrung bewirkende, ansieht. Akzeptiert man hingegen die entgegengesetzte Ansicht in P. Waldens zweiter Formulierung, so gelangt man zum Schluss, dass die beiden Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf *l*-Brombernsteinsäure den beiden optisch entgegengesetzten Reihen angehören, dass also partielle optische Umkehrung stattgefunden hat. Die erstere Ansicht ist die einfachere und wird auch von E. Fischer[2]) geteilt. Geht man von ihr aus, dann dürfte wohl für den von mir untersuchten Fall, d. h. für die Einwirkung von Methylamin auf *l*-Brombernsteinsäure im Gegensatz zur Einwirkung von Ammoniak eine partielle optische Umkehrung anzunehmen sein.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1862 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 494 (1907).

Riga, Chem. Lab. d. Polytechnikums, den 5. April 1909.

Einfluss der Temperatur auf den Zerfall der Antikörper (Agglutininen).

Von

Thorvald Madsen und Osv. Streng (Helsingfors).

(Aus Statens Seruminstitut in Kopenhagen.)

Seit Arrhenius und Madsen[1]) die Methoden der physikalischen Chemie in die Immunitätslehre eingeführt hatten, ist auf diesem Gebiete ein so grosses Tatsachenmaterial herbeigeschafft worden, dass Arrhenius[2]) vor zwei Jahren seine Immunochemie vorlegen konnte. Während im Anfange der grösste Teil der Untersuchungen sich um das schwierige Problem der gegenseitigen Einwirkung von Antigen und Antikörper handelte, hat man in den letzten Jahren auch der physikalischen Chemie von jedem für sich ein genaueres Studium gewidmet.

Ein besonderes Interesse bot das Verhältnis der Antigene und Antikörper gegen Erwärmung dar.

Als eine der am meisten charakteristischen Eigenschaften dieser Körper ist ihre Thermolabilität aufgestellt worden.

Nur die Antigene sind bisher in dieser Beziehung etwas näher untersucht worden.

Nachdem Arrhenius und Madsen[3]) für das Diphtheriegift es wahrscheinlich gemacht hatten, dass ihre spontane Abschwächung bei niedriger Temperatur einem ähnlichen Typus wie die monomolekulare Reaktion folgte, haben Famulener und Madsen[4]) diese Verhältnisse einem genaueren Studium unterworfen. Hierzu dienten verschiedene Hämolysine, Vibriolysin, Tetanolysin und Ziegenserumhämolysin, deren

---

[1]) Physical chemistry applied to toxins and antitoxins. Festskrift. Statens Seruminstitut 1902.

[2]) Immunochemie. Leipzig 1907.

[3]) Le poison diphtérique. Overs. Kgl. Danske Vidensk. Selskabs Forhandl. 1904_4.

[4]) Die Abschwächung der Antigene durch Erwärmung. Biochem. Zeitschr. 11. (Festschrift f. Hamburger.)

Wirkung im Reagenzglase auf in isotonischen Salzlösungen aufgeschwemmten Blutkörperchen leicht gemessen werden konnte. Die Resultate waren kurz folgende: Die Abschwächung des Vibriolysins, des Tetanolysins und des hämolytischen Ziegenserums mit der Temperatur lässt sich durch die monomolekulare Formel ausdrücken.

Die Abhängigkeit dieser Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur folgt der Arrheniusschen Gleichung:

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{2} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}.$$

Die für μ gefundenen Werte waren sehr hoch, indem sie zwischen 129000—199000 schwankten.

Ferner wird diese Abschwächungsgeschwindigkeit von einer Reihe von Katalysatoren beeinflusst, z. B. von Säuren und Alkalien, die gewöhnlich beschleunigend wirken, ohne jedoch die monomolekulare Formel zu ändern.

Im dänischen Seruminstitut sind ausserdem die Gesetze der Abschwächung einer grossen Reihe anderer Antigene (Toxine, Hämolysine, Enzyme) untersucht, und es kann hiernach als allgemeine Regel (doch mit einigen Ausnahmen) behauptet werden, dass die Abschwächungsgeschwindigkeit der Antigene durch die monomolekulare Formel ausgedrückt werden kann, dass ihre Abhängigkeit von der Temperatur der obenerwähnten Arrheniusschen Gleichung folgt, und dass die Konstante μ gewöhnlich einen sehr hohen Wert hat.

Während wir nun auf dem Gebiete der Antigene in dieser Beziehung recht gut orientiert sind, war dieses bisher nicht der Fall mit den Antikörpern, weshalb wir die folgenden Untersuchungen unternommen haben.

Ein ausführlicher Bericht über andre Teile dieser Untersuchungen hat der eine von uns[1]) schon anderswo abgestattet. Hier seien besonders die Versuche erwähnt, welche physikalisch-chemisches Interesse haben. Für unsre Untersuchungen dienten Coli- und Typhusagglutinine, die durch Immunisierung von Ziegen und Kaninchen mit Colibez. Typhuskulturen gewonnen waren.

Das Blut wurde in der gewöhnlichen Weise von der Vena jugularis genommen. Das ausgeschiedene Serum wurde durch eine Chamberlandsche Kerze gejagt und bei 2—4° aufgehoben.

---

[1]) Streng, Vergleichende Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Alkali auf die Typhus- und Coliimmunagglutinine und auf die Colinormalagglutinine. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 62.

Die Stärke der Agglutinine wurde nach der von Jörgensen und Madsen[1]) angegebenen Methode gemessen. Die Vorversuche hatten gezeigt, dass die Temperatur, bei der die Agglutinine ihre spezifische Wirksamkeit verlieren, für die verschiedenen Sera eine sehr verschiedene ist. In einigen Fällen wird dieses schon bei etwas über 60° erreicht, während das Agglutinin von andern Tieren erst bei 80° inaktiviert wird, d. h. lange nachdem das Eiweiss koaguliert ist.

Die Koagulation des Eiweisses in den erhitzten Sera kann bedeutende Schwierigkeiten bereiten; bei niedrigeren Temperaturen wird nur eine Opaleszenz des Serums beobachtet, bei höherer Temperatur aber kann das Serum zu einer festen Masse koagulieren, so dass die Entnahme von Proben und die Messung der agglutinierenden Stärke des Serums unmöglich wird.

Deswegen war es unausführlich mit dem Serum selbst zu arbeiten; es musste erst mit 0·9% Kochsalzlösung verdünnt werden, da es in hinlänglich verdünntem Zustande nicht koaguliert.

Die Versuchsanordnung war die bei Reaktionsgeschwindigkeitsversuchen übliche.

Das zu untersuchende Serum wurde in den bei den einzelnen Versuchen angeführten Verdünnungen in alkalifreie Glasröhrchen gefüllt, die in einem Ostwaldschen Wasserbad, dessen Temperatur weniger als 0·1° schwankte, angestellt wurden. Sobald das Serum die Versuchstemperatur erreicht hatte, wurden mit einer auf dieselbe Temperatur erhitzten Pipette Proben herausgenommen, die schnell in Glasröhrchen mit einer gewissen Quantität auf 6 bis 10° abgekühlter 0·9% Naclschen Lösung entleert wurden. Diese Röhrchen wurden in eine Temperatur von etwa 6° gestellt, wodurch der Prozess momentan unterbrochen wurde.

Das agglutinierende Vermögen aller dieser aus einem Serum entnommenen Proben wurde dann gleichzeitig nach der erwähnten Methode gemessen.

Bei der Untersuchung von Coliagglutinin aus Ziege zeigte es sich, dass die Abschwächung bei etwa 70 bis 73° eine bequem messbare Grösse hatte. Da es, wie oben erwähnt, notwendig war, das Serum zu verdünnen, wurde erst der Einfluss der Verdünnung untersucht.

Das Ziegencoliagglutinin wurde in drei Verdünnungen mit 0·9% Chlornatriumlösung geprüft: 1:2, 1:5, 1:9 bei konstanter Temperatur von 72·9°.

[1]) The fate of typhoid and cholera agglutinins during active and passive immunisation. Festskrift. Statens Seruminstitut, 1902.

Die Resultate finden sich in Tabelle 1, wo in erster Kolumne die Zeiten in Minuten aufgeführt sind, in zweiter Kolumne finden sich unter $\frac{1}{p}$ (obs.) die Mengen der Serumproben, die denselben agglutinierenden

Tabelle 1.

Coliagglutinin aus Ziege.

Einfluss der Verdünnung. Temperatur 72·9°.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
		Verdünnung 1 : 2. $K = 0{\cdot}0244$.		
0	[0·0025	400	0·00225	445]
5	0·0030	333	0·0030	333
10	0·0042	238	0·0039	254
15	0·0050	200	0·0052	191
20	0·0065	154	0·0069	145
25	0·0080	125	0·0092	109
30	0·010	100	0·012	82
35	0·018	56	0·016	62
40	0·023	44	0·021	47
45	0·033	30	0·028	36
50	0·040	25	0·037	27
55	0·050	20	0·050	20
60	0·050	20	0·065	15·3
65	0·050	20	0·087	11·5
		Verdünnung 1 : 5. $K = 0{\cdot}0183$.		
0	0·0040	250	0·0045	221
5	0·0056	179	0·0056	180
10	0·0070	143	0·0069	145
15	0·0085	118	0·0085	118
20	0·010	100	0·0105	95
25	0·012	83	0·013	77
30	0·016	63	0·016	63
35	0·020	50	0·020	51
40	0·025	40	0·024	41
45	0·030	33	0·030	33
50	0·040	25	0·037	27
		Verdünnung 1 : 9. $K = 0{\cdot}016$.		
0	[0·0080	125	0·0125	80]
5	0·012]	83	0·015	66]
10	0·018	56	0·018	55
15	0·022	46	0·022	46
20	0·030	33	0·026	38
25	0·035	29	0·031	32
30	0·039	26	0·038	26
35	0·040	25	0·045	22
40	0·055	18	0·056	18
45	0·062	16	0·067	15
50	0·080	12·5	0·079	12·7
55	0·1	10	0·095	10·5

Effekt zeigten, und wo man daher annehmen musste, dass sie dieselbe Agglutininmenge enthielten. Die reziproken Werte (dritte Kolumne), p obs., geben deshalb die sich in 1 ccm befindenden Agglutininmengen an, in willkürlichen Einheiten ausgedrückt.

Aus den angeführten Ziffern geht hervor, dass die Abschwächung innerhalb des recht grossen Versuchsfehlers ganz gut einer monomolekularen Reaktion entspricht.

Die nach der Formel $-\frac{dp}{dt} = Kp$ berechneten Werte für p und $\frac{1}{p}$ sind in der Tabelle aufgeführt. In diesen wie in den folgenden Versuchen wird häufig die Beobachtung gemacht, dass die für t_0 beobachteten Zahlen bedeutend höher als die berechneten sind. Diese Unregelmässigkeiten rühren wohl wahrscheinlich daher, dass die Flüssigkeit nicht immer regelmässig die Versuchstemperatur angenommen hat.

Von andern Unregelmässigkeiten, die störend auf die Versuchsresultate wirken können, dürfen besonders die sogenannten Hemmungszonen erwähnt werden, die mitunter in einer sonst regelmässigen Versuchsreihe ganz abweichende Resultate verursachen. Beispiele finden sich in den untenstehenden Tabellen.

Tabelle 1 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung sinkt.

Ganz dasselbe Phänomen wird in dem nächsten Versuch (Tabelle 2) beobachtet, welcher auch mit Ziegenserum angestellt wurde. Ein neuer Versuch mit Coliagglutinin von Ziege (Tabelle 3) zeigt dagegen das umgekehrte Verhältnis.

Tabelle 2.

Coliagglutinin aus Ziege.

Einfluss der Verdünnung. Temperatur 73°.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
		Verdünnung 1 : 3. $K = 0{\cdot}023$.		
0	0·0025	400	0·0025	400
5	0·0033	300	0·0033	307
10	0·0042	238	0·0042	238
15	0·0050	200	0·0055	181
20	0·0065	154	0·0072	139
25	0·0080	125	0·0094	106
30	0·010	100	0·012	82
35	0·018	56	0·016	63
40	0·023	44	0·021	48
45	0·033	30	0·027	37
50	0·042	24	0·035	28

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
		Verdünnung 1 : 6. $K = 0{\cdot}020$.		
0	0·0040	250	0·0040	250
5	0·0056	179	0·0051	198
10	0·0070	143	0·0064	157
15	0·0085	118	0·0080	125
20	0·010	100	0·010	99
25	0·012	83	0·0126	79
30	0·016	63	0·016	63
35	0·020	50	0·020	50
40	0·025	40	0·025	40
45	0·033	30	0·032	32
50	0·040	25	0·040	25
		Verdünnung 1 : 10. $K = 0{\cdot}0153$.		
0	[0·008	125	0·0126	79]
5	0·012	83	0·015	66]
10	0·018	56	0·018	56
15	0·022	46	0·021	47
20	0·030	33	0·026	39
25	0·035	29	0·031	33
30	0·039	26	0·036	28
35	0·040	25	0·043	23
40	0·055	18·2	0·052	19·3
45	0·062	16	0·062	16·2
50	0·080	12·5	0·074	13·6

Tabelle 3.

Coliagglutinin aus Ziege.

Einfluss der Verdünnung. Temperatur 70·6°.

		Verdünnung 1 : 5. $K = 0{\cdot}0134$.		
0	0·010	100	0·0103	97
10	0·014	71	0·014	71
20	0·020	50	0·019	52
30	0·026	38	0·026	38
40	0·033	30	0·036	28
50	0·045	22	0·048	21
60	0·067	15	0·067	15
70	0·090	11	0·091	11
80	0·10	10	0·12	8·2
		Verdünnung 1 : 3. $K = 0{\cdot}0099$.		
0	[0·0056	179	0·0064	156]
10	0·0080	125	0·0081	124
20	0·010	100	0·010	99
30	0·014	71	0·013	79
40	0·016	63	0·016	63

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
50	0·020	50	0·020	50
60	0·025	40	0·025	40
70	0·033	30	0·032	31
80	0·033	30	0·040	25
90	0·040	25	0·050	20
100	0·055	18	0·063	16

Der Zerfall des aus Ziege gewonnenen Coliagglutinins lässt sich gewöhnlich durch die monomolekulare Formel ausdrücken. Doch ist dieses nicht immer der Fall, bisweilen verläuft die Reaktion am Ende viel langsamer. Dieser langsamere Verlauf der Reaktion ist die Regel für das aus Kaninchen gewonnene Agglutinin. Doch haben wir auch einzelnes gewonnen, dessen Destruktionsgeschwindigkeit beim Erwärmen sich durch die monomolekulare Reaktion ausdrücken lässt (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Coliagglutinin aus Kaninchen.

Verdünnung 1 : 6. Temperatur 78·4°.

$K = 0·0264$.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	t (calc.)
0	0·016	63	0·018	57
2	0·020	50	0·020	50
4	0·024	42	0·023	44
6	0·029	35	0·026	39
8	0·029	35	0·029	35
10	0·033	30	0·032	31
12	0·037	27	0·037	27
14	0·040	25	0·042	24
16	0·045	22	0·048	21
18	0·050	20	0·053	18·9
20	0·060	16·7	0·060	16·8
22	0·070	14·3	0·068	14·8
24	0·080	12·5	0·076	13·1
26	0·090	11·1	0·086	11·6
28	0·10	10	0·097	10·3

Der Reaktionstypus, nach dem der Zerfall der Typhusagglutinine durch Erwärmung verläuft, ist dem der meisten Kaninchencoliagglutinine sehr ähnlich. Weder das Typhusagglutinin von Ziege oder Kaninchen folgt dem monomolekularen Typus.

Es ist bekannt, dass das Serum von normalen, ganz unbehandelten Ziegen ein nicht unbedeutlich agglutinierendes Vermögen gegenüber Colibazillen besitzt.

Wir haben das Verhältnis von diesem Normalcoliagglutinin gegenüber Erwärmung näher untersucht. Das Serum wurde an zwei verschiedenen Tagen (19. und 21. Dezember) genommen. Wie Tabelle 5 zeigt, folgt auch der Zerfall dieses Agglutinins dem monomolekularen Typus und die Reaktionskonstante war an beiden Tagen dieselbe.

Tabelle 5.

Serum von normaler (nicht immunisierter) Ziege. Verdünnung 1 : 2.
Abschwächung des agglutinierenden Vermögens gegenüber Bac. coli durch Erwärmung.
Temperatur 64·2°.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
Serum am 19. Dezember entnommen. $K = 0{\cdot}075$.				
0	0·34	2·9	0·34	2·9
1	0·40	2·5	0·40	2·5
2	0·50	2·0	0·48	2·1
3	0·65	1·5	0·57	1·75
4	0·65	1·5	0·68	1·5
5	0·80	1·25	0·81	1·24
6	1·0	1·0	0·96	1·04
Serum am 21. Dezember entnommen. $K = 0{\cdot}076$.				
0	0·38	2·6	0·38	2·6
1	0·45	2·2	0·45	2·2
2	0·55	1·8	0·54	1·9
3	0·68	1·5	0·64	1·6
4	0·75	1·3	0·76	1·3
5	0·90	1·1	0·90	1·1
6	1·0	1·0	1·1	0·93

Es wurde dann versucht, wie das Serum sich vor und nach der Immunisierung verhalten wollte. Erst wurde das Serum von der Ziege vor der Immunisierung untersucht. Wie Tabelle 6a zeigt, folgt der Zerfall von diesem Normalagglutinin dem monomolekularen Typus.

Tabelle 6.

Agglutinierendes Vermögen gegenüber Bac. coli von normalem Ziegenserum.
Verdünnung 1 : 2. Abschwächung durch Erwärmung. Temperatur 64·2°.
$K = 0{\cdot}0748$.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
0	0·33	3·0	0·38	2·6
1	0·45	2·2	0·45	2·2
2	0·55	1·8	0·53	1·9
3	0·68	1·5	0·63	1·6
4	0·75	1·3	0·75	1·3
5	0·90	1·1	0·89	1·1
6	1·0	1·0	1·06	0·94

Serum von derselben Ziege nach Immunisierung mit Bac. coli.
Verdünnung 1 : 2. Abschwächung durch Erwärmung. Temperatur 64·2°.
K = 0·0702.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
0	0·0050	200	0·0050	200
1	0·0055	182	0·0059	170
2	0·0065	154	0·0069	145
3	0·0090	111	0·0081	123
4	0·011	91	0·0095	105
5	0·011	91	0·011	89
6	0·018	56	0·013	76
7	0·018	56	0·015	65
8	0·020	50	0·018	55
9	0·022	45	0·021	47
10	0·022	45	0·025	40
11	0·027	37	0·029	34
12	0·035	29	0·034	29
13	0·036	28	0·042	24
14	0·040	25	0·048	21

Nach einer zwei Monate dauernden Behandlung mit Kulturen von Vibriolysin war die agglutinierende Fähigkeit des Serums von 3 bis 200 gestiegen. Der Reaktionstypus des Zerfalles war indessen derselbe geblieben und auch die Konstante hatte sich nicht wesentlich geändert.

Die Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Ziegencoliagglutinin wurde bei sechs verschiedenen Temperaturen von 74·8 bis 70·3° untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 7.

Coliagglutinin aus Ziege.
Verdünnung 1 : 5. Einfluss der Temperatur.
Temperatur 74·8°.
K = 0·0517.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
[0	0·005	200	0·0035	282]
2	0·0045	222	0·0045	222
4	0·006	167	0·0057	175
6	0·0072	139	0·0072	138
8	0·0085	118	0·0092	109
10	0·010	100	0·012	86
12	0·014	71	0·015	68
14	0·018	56	0·019	53
16	0·023	44	0·024	42
18	0·029	35	0·030	33
20	0·045	22	0·038	26
22	0·049	20	0·049	21
24	0·068	14·7	0·062	16·2
26	0·090	11·1	0·078	12·8
28	0·1	10	0·095	10·5

t (Min.)	$\frac{1}{1}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
		Temperatur 73·6°. $K = 0·0316$.		
[0	0·005	200	0·0043	230]
4	0·0058	172	0·0058	172
8	0·0075	133	0·0078	129
12	0·0095	105	0·0104	96
16	0·014	71	0·014	72
20	0·022	46	0·0185	54
24	0·025	40	0·025	40
28	0·033	30	0·033	30
32	0·045	22	0·045	22
36	0·060	16·7	0·060	16·8
40	0·080	12·5	0·080	12·5
44	0·10	10	0·106	9·4
		Temperatur 73·1°. $K = 0·022$.		
[0	0·005	200	0·0043	231]
10	0·0072	139	0·0072	139
20	0·012	83	0·012	84
30	0·025	40	0·02	51
40	0·033	30	0·033	30
50	0·058	17·2	0·055	18·3
60	0·075	13·3	0·091	11
70	0·1	10	0·15	6·7
		Temperatur 72·2°. $K = 0·0158$.		
0	0·005	200	0·005	200
6	0·0065	154	0·0062	161
12	0·0090	111	0·0078	129
18	0·012	83	0·0096	104
24	0·010	100	0·012	84
30	0·012	83	0·015	67
36	0·018	56	0·0185	54
42	0·020	50	0·023	43
48	0·025	40	0·029	35
54	0·035	29	0·036	28
60	0·055	18·2	0·043	23
66	0·065	15·4	0·056	18
72	0·080	12·5	0·068	14·6
78	0·1	10	0·085	11·7
		Temperatur 71·4°. $K = 0·0114$.		
0	0·005	200	0·0054	186
10	0·007	143	0·007	143
20	0·010	100	0·0091	110
30	0·014	71	0·012	85
40	0·020	50	0·015	65
50	0·024	42	0·020	50
60	0·030	33	0·026	39
70	0·037	27	0·033	30
80	0·050	20	0·043	23

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
90	0·060	16·7	0·057	17·5
100	0·075	13·3	0·074	13·5
110	0·090	11·1	0·096	10·4
120	0·1	10	0·125	8·0
		Temperatur 70·3°. $K = 0·00706$.		
0	0·005	200	0·0051	195
15	0·0065	154	0·0065	153
30	0·0085	118	0·0083	120
45	0·0098	102	0·0106	94
60	0·011	91	0·0137	73
75	0·018	56	0·017	58
90	0·027	37	0·022	45
105	0·033	30	0·029	35
120	0·037	27	0·036	28
135	0·050	20	0·045	22
150	0·058	17·2	0·059	17
165	0·075	13·3	0·075	13·3
180	0·095	10·5	0·095	10·5

Eine Zusammenfassung der Versuchsresultate findet sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Zusammenfassung von Tabelle 7.

$\mu = 106500$.

Temperatur	K (obs.)	K (calc.)
74.8°	0·0517	0·0517
73·6	0·0316	0·0312
73·1	0·0220	0·0249
72·2	0·0158	0·0159
71·4	0·0114	0·0114
70·3	0·00706	0·00655

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Temperatur lässt sich mit guter Annäherung nach der von **Arrhenius** angegebenen Formel:

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{2} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}$$

ausdrücken, wo K_1 und K_2 die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den (absoluten) Temperaturen T_1 und T_2 angeben und μ eine Konstante ist. Diese Konstante ist eine ziemlich grosse, 106500.

Coliagglutinin von einer andern Ziege (Tabelle 9) zeigte ähnliche Verhältnisse. Der für μ gefundene Wert war doch etwas geringer, 93400.

Tabelle 9.

Coliagglutinin aus Ziege.

Einfluss der Temperatur.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
		Temperatur 72·2°. $K = 0·01$.		
[0	0·0016	625	0·0025	396]
20	0·004	250	0·004	250
30	0·005	200	0.005	199
40	0·0065	154	0·0063	158
50	0·0045	222	0·008	125
60	0·010	100	0·010	100
70	0·016	63	0·013	79
80	0·0225	44	0·016	63
90	0·025	40	0·020	50
100	0·0225	44	0·025	40
110	0·0275	36	0·032	32
120	0·045	22	0·040	25
130	0·050	20	0·050	20
140	0·080	12·5	0·063	15·8
150	0·11	9·1	0·080	12·5
160	0·11	9·1	0·10	10
170	0·12	8·3	0·13	7·9
180	0·16	6·3	0·16	6·3
		Temperatur 70°. $K = 0·0042$.		
[0	0·0016	625	0·00225	445]
15	0·0025	400	0·0026	385
30	0·0030	333	0·0030	333
45	0·0037	270	0·0035	288
60	0·0045	222	0·0040	249
75	0·0045	222	0·0047	215
90	0·0057	175	0·0054	186
105	0·0065	154	0·0062	161
120	0·0065	154	0·0072	139
135	0·0073	137	0·0083	121
150	0·0093	108	0·0096	104
165	0·012	83	0·011	90
180	0·016	63	0·013	78
195	0·018	56	0·015	68
210	0·020	50	0·017	58
225	0·020	50	0·020	51
240	0·023	44	0·023	44

Ungefähr derselbe Wert, 109600, wurde dagegen für Kaninchencoliagglutinin gefunden (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Coliagglutinin aus Kaninchen.

Einfluss der Temperatur.

t (Min.)	$\frac{1}{p}$ (obs.)	p (obs.)	$\frac{1}{p}$ (calc.)	p (calc.)
		Temperatur 79·2°. $K = 0·055$.		
[0	0·012	83	0·0105	95]
1	0·012	83	0·012	83
2	0·014	71	0·014	74
3	0·014	71	0·015	65
4	0·016	63	0·0175	57
5	0·018	56	0·020	50
6	0·018	56	0·023	44
7	0·022	46	0·026	39
8	0·022	46	0·029	34
9	0·033	30	0·033	30
10	0·036	28	0·037	27
11	0·040	25	0·043	24
12	0·050	20	0·048	21
13	0·060	16·7	0·055	18·2
14	0·065	15·4	0·062	16·1
15	0·070	14·3	0·07	14·2
16	0·1	10	0·08	12·5
		Temperatur 76·1°. $K = 0·0138$.		
[0	0·010	100	0·0122	82]
5	0·014	71	0·014	70
10	0·020	50	0·017	60
15	0·020	50	0·020	51
20	0·025	40	0·023	43
25	0·055	18	0·027	37
30	0·033	30	0·031	32
35	0·036	28	0·037	27
40	0·040	25	0·043	23
45	0·048	21	0·050	20
50	0·060	16·7	0·060	16·7
55	0·070	14·3	0·070	14·3
60	0·080	12·5	0·082	12·2
65	0·1	10	0·096	10·4

Das Resultat der obenstehenden Versuche kann in folgender Weise zusammengefasst werden.

1. Der Zerfall des Immuncoliagglutinins aus Ziege durch Erwärmung lässt sich als Regel (aber nicht immer) durch die monomolekulare Formel ausdrücken.

2. Dasselbe trifft bisweilen für Coliagglutinin aus Kaninchen zu.

3. Der Zerfall des Coliagglutinins aus Kaninchen, sowie des Typhusagglutinins aus Ziege und Kaninchen folgt gewöhnlich nicht dem

monomolekularen Typus, indem es am Schluss der Reaktion bedeutend langsamer verläuft als die Formel angibt.

4. Der Zerfall des in normalem Ziegenserum befindlichen Coliagglutinins folgt der monomolekularen Formel.

5. Durch Verdünnung des Agglutinins wird die Reaktion verlangsamt.

6. Die Abhängigkeit der Reaktionskonstante von der Temperatur lässt sich durch die Arrheniussche Formel ausdrücken:

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{2} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}.$$

Die für μ gefundenen Werte waren: Für Ziegencoliagglutinin in zwei Versuchen 106 500 und 93 400, für Kaninchencoliagglutinin 109 600.

Über Veränderungen des Entladungspotentials der Glimmentladung bei Bestrahlung der Elektroden mit Röntgenstrahlen und ihre Abhängigkeit von einem ausserhalb der Entladungsröhre vorhandenen Felde.

Von

Erich Marx.

(Mit 6 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Die Bemühungen, von den Vorgängen der Glimmentladungen ein anschauliches Bild zu gewinnen, reichen weit zurück. Es ist neben Hittorf vor allem Arrhenius[1]) gewesen, der versucht hat, gleich nach Entdeckung seiner Theorie der elektrolytischen Dissociation die Vorstellung der Leitung durch geladene Ionen auch auf die Elektrizitätsleitung in Gasen zu übertragen. Während nun Arrhenius in der fundamentalen Arbeit über die Elektrizitätsleitung der Flammen[2]) dieser Beweis vollständig gelungen ist, zeigten sich die Erscheinungen der Glimmentladung zu verwickelt, um zu einfachen, einwandfreien Schlüssen zu berechtigen.

In der mehr als 20 jährigen Entwicklung hat inzwischen die Ionentheorie das Gebiet der Gasentladung völlig erobert, und auch die komplizierten Erscheinungen der Glimmentladung sind, mit Hilfe des, von J. J. Thomson und von Townsend aufgestellten Prinzips der Ionisation durch Stoss, heute durch die Ionentheorie deutbar. Freilich sind hier so viele abhängige Variable als Funktion einer willkürlichen äusseren Änderung vorhanden, dass für die meisten Fälle eine, in mathematischen Ansatz fassbare, in ihren Konsequenzen quantitativ vorauszusagende Abhängigkeit der Entladung von der Änderung eines Parameters zurzeit garnicht möglich erscheint. Ein qualitatives Bild der Erscheinungen der Glimmentladung ist aber in weitaus der grössten Zahl der Fälle möglich, und die Ionentheorie vermag auch dort ein Bild des Ablaufs der Vorgänge zu liefern, wo die Erscheinungen so abweichend

---

[1]) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. **33**, 638 (1888).

[2]) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. **42**, 18 (1891).

von den in andern Fällen der Gasentladung beobachteten sind, dass man sie auf den ersten Blick für Paradoxa zu halten geneigt ist. Auf eine Erscheinung[1]), die hierher gehört, wurde ich gelegentlich der Untersuchung der Funktion des Nullapparates geführt, mit dem ich die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen gemessen habe, und es soll im folgenden über eine Fortsetzung dieser Untersuchung, die sich mit dem Einfluss der Röntgenstrahlen auf das Einsetzen der Glimmentladung befasst, berichtet werden, bei der neue Erscheinungen vom selben eigentümlichen Charakter zur Beobachtung kamen. Es zeigte sich auch weiterhin, dass Änderungen, die man a priori als völlig einflusslos betrachten würde, geradezu zu einer Umkehr des Ablaufs der untersuchten Erscheinung führen können. Wurde etwa vor einer derartigen Änderung bei Röntgenbestrahlung eine Potentialerniedrigung für das Einsetzen der Glimmentladung gefunden, so zeigte sich nach ihr eine Erhöhung. — Da die hier verwendete Entladungsröhre ein völliges Analogon zum Empfangsapparat der Anordnung zur Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen bildet, so ergibt sich wiederum, dass bei nicht peinlicher Befolgung der Vorschriften für die Zusammenstellung dieses Apparates, eine derartig, a priori als völlig belanglos zu betrachtende Modifikation unterlaufen kann, welche die Funktion des Apparates durchaus verändert und selbst bei Vermeidung andrer Fehler, einen Misserfolg der Wiederholung herbeiführen muss.

II. Frühere Versuche.

Bestrahlt man durch ein geerdetes *Al*-Fenster eine *Al*-Elektrode mit Röntgenstrahlen, so zeigt sich folgender überraschender Einfluss der Bestrahlung: Selbst dann, wenn beide Elektroden aus dem gleichen Material, aus *Al* bestehen, wird die Entladung erleichtert, wenn die obere Elektrode Anode die untere Kathode ist und sie wird erschwert, wenn die obere Elektrode Kathode, die untere Anode ist[1]). Fenster und Schutzkasten sind hierbei stets geerdet. Zur Erklärung des Befundes ist zu berücksichtigen, dass erstens aus geometrischen Gründen die obere Elektrode, nämlich das Fenster, von mehr Röntgenstrahlen getroffen wird als die untere, und dass zweitens die Röntgenstrahlen beim Durchtritt durch Materie mehr schnelle Elektronen auslösen als beim Auftreffen auf die gleiche Materie[2])[3]).

Die Anordnung, die bei diesen Versuchen verwendet wurde, zeigt Fig. 1.

---

[1]) Ann. d. Physik **28**, 153 (1909). Physik. Zeitschrift **10**, 157 (1908).
[2]) W. H. Bragg, Trans. of the Roy. Soc. of South Australia **32**, 1908.
[3]) Cooksey, Nature 1908.

Die in einem allseitig geschlossenen Kasten befindliche Entladungsröhre hat zwei Fenster aus *Al*-Folie, die so auf die Glaszylinder auf-

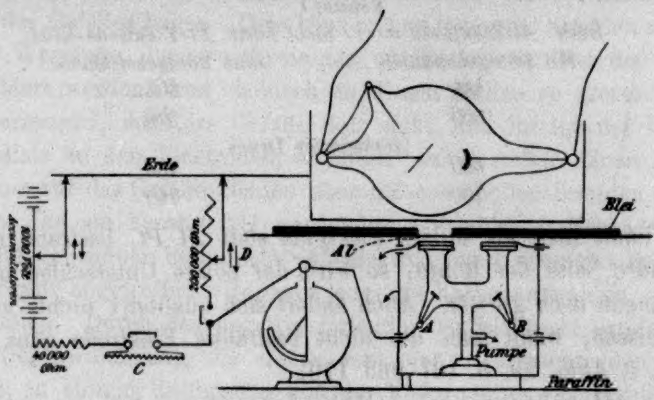


Fig. 1.

gekittet sind, dass sie gegen das Glas, elektrostatisch geprüft, isolieren. Die Elektrode *A* ist aus *Al*, *B* aus *Pt*. Der Kasten ist auf Paraffin isoliert, die Zuführung zu den Elektroden in den Kasten erfolgt durch Bernsteinisolation. Ein Braunsches Elektrometer ist mit der aufzuladenden Elektrode verbunden. *C* und *D* sind Widerstände, die eine allmähliche Aufladung der Elektrode *A* durch die Batterie ermöglichen[1]. Die Batterie ist von dem bekannten Feussner-Bornhäuserschen Typus.

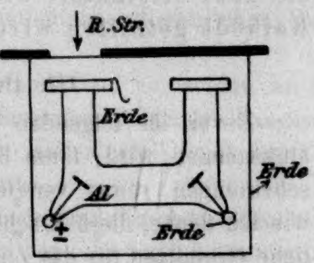


Fig. 2.

Wurde der Kasten und das Fenster geerdet, und die bestrahlte *Al*-Elektrode einmal plus und nachher minus aufgeladen, wurde also das Schema Fig. 2 verwendet, so ergaben sich für das Einsetzen der Entladung folgende Werte:

Tabelle 1. (Fig. 2.)

Kasten } Erde.
Fenster }

Bestr. *Al*-Elektrode + ··· nicht bestr. *Pt*-Elektrode-Erde.

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
715	670
710	650
680	650
710	650
700	650

[1]) Vgl. Ann. d. Phys. **28**, loc. cit.

Tabelle 2. (Fig. 2.)

Kasten } Erde.
Fenster }

Bestr. *Al*-Elektrode —··· nicht bestr. *Pt*-Elektrode-Erde.

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen.
485	503
500	520
(veränderter Druck)	
680	750
700	760

Nimmt man als untere Elektrode statt *Al Pt*, bestrahlt man also die andre Seite der Röhre, so wird der polare Unterschied in beiden Richtungen noch grösser. Auch ändert sich qualitativ nichts an diesen Ergebnissen, wenn man die nicht bestrahlte Elektrode ganz entfernt (vgl. l. c. Anm. 29, S. 167 und 170).

Es ist hieraus ersichtlich, dass, wenn bei dieser Anordnung erst die Kathode und dann die Anode von den Röntgenstrahlen getroffen wird, die Entladung erschwert wird, dass sie aber erleichtert wird, wenn erst die Anode und dann die Kathode getroffen wird.

III. Deutung dieser Versuche.

Bevor im folgenden auf die hier neu mitzuteilenden Versuche eingegangen wird, muss hier die infolge der vielen gleichzeitigen Erscheinungen etwas verwickelte Deutung wiedergegeben werden, die, wie ich denke, diese Erscheinung zu erklären imstande ist: Die wesentliche Grundlage für das Zustandekommen einer Glimmentladung besteht in der Ausbildung eines Potentialgefälles, das in der Hauptsache in unmittelbarer Nähe der Elektroden, vor allem an der Kathode verläuft[1]. Für die Ausbildung dieses Gefälles ist notwendig, dass an der Kathode sich ein Polarisationsgebiet positiver Elektrizität bildet, während anderseits negative freie Elektrizität an der Anode auftritt. Erst wenn ein beträchtlicher Kathodenfall erreicht ist, kann die Glimmentladung einsetzen. Jeder Vorgang, der das Zustandekommen dieses Gefälles fördert, wird eine Erniedrigung des Entladungspotentials bewirken, und umgekehrt wird jeder Vorgang, der das Kathodengefälle schwächt, eine Erhöhung des Entladungspotentials verursachen.

Wird nun das *Al*-Fenster der Entladungsröhre von Röntgenstrahlen getroffen, so entstehen an seiner Kehrseite eine grosse Menge β-Strahlen d. h. Kathodenstrahlen grosser Geschwindigkeit. Diese sehr schnellen

[1]) Vgl. z. B. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen.

Strahlen können wegen ihrer grossen Weglänge, die sich über den ganzen Entladungraum erstreckt, keinen beträchtlichen Einfluss auf die Verteilung des Gefälles haben. Dies können nur langsame Strahlen von kurzer freier Weglänge, die also in einigen cm Entfernung von der Elektrode absorbiert werden, und dadurch an diesen Stellen so grosse Leitfähigkeit erzeugen, dass das Gefälle dort sinkt, und infolge des konstanten Potentials an den Elektroden, an diesen selbst steigt. Einen indirekten Einfluss auf das Gefälle können aber diese schnellen Strahlen sehr wohl haben: Die am Fenster frei werdenden β-Strahlen treffen nämlich z. T. auf die gegenüber befindliche *Al*-Elektrode und erzeugen an ihr, falls sie negativ angetroffen wird, ganz langsame Kathodenstrahlen, sogenannte δ-Strahlen. Durch das negative Potential der Elektrode erreichen diese eine Geschwindigkeit, die sie in dem hier zu betrachtenden Falle befähigt, in einiger Entfernung von der Elektrode eine beträchtliche Leitfähigkeit zu erzeugen. Dann wird in einiger Entfernung von den Elektroden der Potentialfall sinken, während er an den Elektroden steigt. Hierbei bilden sich Polarisationsschichten an den Elektroden, die ihrerseits zur Ausbildung des für die Glimmentladung erforderlichen Elektrodengefälles beitragen.

Wenn also die untere Elektrode Kathode ist, so werden an ihr durch die vom Fenster (der Anode) kommenden β-Strahlen langsame Kathodenstrahlen frei, dadurch steigt der Kathodenfall, und das Einsetzen der Glimmentladung wird erleichtert.

Ist dagegen das geerdete Fenster Kathode, und die untere Elektrode positiv geladen, so werden zwar nach wie vor sehr viele β-Strahlen am Fenster frei, es werden aber an dem Fenster, das Kathode ist, sehr wenig δ-Strahlen frei werden. Denn damit diese frei würden, müssten ja β-Strahlen in beträchtlicher Anzahl das Fenster (jetzt die Kathode) treffen. Dieses ist aber nicht der Fall. Einmal wegen der Schrägstellung der untern Elektrode *A*, dann aus den bereits oben erwähnten Gründen, die darin bestehen, dass schon an sich die β-Strahlerzeugung an der untern Elektrode viel geringer ist als an der Kehrseite des Fensters (geometrische Konfiguration, Austrittsstrahlung). Die Schrägstellung der untern Elektrode macht aus verschiedenen, l. cit. S. 170 erörterten Gründen den Unterschied in dem Freiwerden von δ-Strahlen, falls die untere Elektrode Kathode ist, gegenüber dem, wenn sie Anode ist, noch beträchtlicher. Es wird also am Fenster keine merkliche Anzahl δ-Strahlen sekundär erzeugt, sondern nur primär durch die Röntgenstrahlen schnelle β-Strahlen. Diese schnellen Strahlen können aber die Erhöhung des Kathodengefälles, die oben, als das Fenster Anode war, das Einsetzen

der Glimmentladung erleichterte, nicht bewirken, da ihre freie Weglänge viel zu gross ist, als dass in einigen cm Entfernung vom Fenster durch Stossionisation ein Gebiet grosser Leitfähigkeit entstehen würde. Also kann diese schnelle Strahlung lediglich eine schwache, annähernd gleichmässige Ionisation des ganzen Volumens bedingen, keine partielle Beeinflussung des Gradienten, wie sie durch die langsame δ-Strahlung erzeugt wird. — Anders an der untern Elektrode, der Anode: Die primär durch die Röntgenstrahlung frei gemachten β-Strahlen werden zu einem geringen Teil elektrostatisch retardiert; von diesen bleiben diejenigen, deren Geschwindigkeit nicht mehr ausreicht um zu ionisieren, an den Gasmolekülen haften, und bilden in der Nähe der Anode negative Ionen und Elektronionen; diese Bildung geschieht aber in noch weit höherm Grade durch die schnellen Strahlen. Diese treffen nämlich zum grössten Teil auf die parallel mit der Elektrode befindliche Glaswand, machen dort negative Ionen frei, die sich nun in dem schwachen Felde vom Glase zur Anode bewegen, und in dem Raum um die Anode herum die freie negative Elektrizität erhöhen werden. Hierzu kommt, dass auch von aussen her sich das Glas in der Umgebung der Anode negativ auflädt, indem dem Glase durch das äussere Feld zwischen Kasten und Anode negative Ladungen zugeführt werden (vgl. diese Abhandlung weiter unten). Durch negative Ladungen in der Umgebung der Anode muss aber der Anodenfall steigen, was gleichzeitig, da die Klemmspannung konstant ist, ein Sinken des Kathodenfalles zur Folge haben wird.

Sinkt aber der Kathodenfall, so bewirkt dies, dass die Entladung schwerer einsetzt, dass also eine Erhöhung des Entladungspotentials erfolgt. Diese Überlegung ist also in völliger Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Man hat also folgenden Fall: Wird durch ein geerdetes *Al*-Fenster eine *Al*-Elektrode von Röntgenstrahlen getroffen, so wird das Einsetzen der Glimmentladung erleichtert, wenn die untere Elektrode Kathode, die obere Anode ist, und das Einsetzen wird erschwert, wenn die untere Anode, die obere Kathode ist. Zusammenfassend können wir sagen: Die Unsymmetrie des Einsetzens ist primär bedingt, einmal durch die Intensitätsunterschiede der Bestrahlung, die von der geometrischen Konfiguration herrühren, zweitens durch die Schrägstellung der untern Elektrode, drittens durch die Unterschiede in der Intensität von Austritts- und Einfallsstrahlung. Dass letzterer Faktor derjenige ist, der beträchtlich geringere Bedeutung hat, zeigt sich, wenn man das primäre Röntgenstrahlbündel, wie bereits oben erwähnt, so ausblendet, dass oben und unten die gleiche Strahlenmenge ankommt, und beide Elektroden

mit ihren Ebenen parallel stehen. Qualitativ bleiben die Ergebnisse zwar die gleichen, aber die Unterschiede sind geringer.

IV. Neue Versuche.

Wie schon in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand hervorgehoben wurde, gelingen die Versuche nur dann in der angegebenen Weise, wenn das Glas der Entladungsröhre in so trockenem Zustande ist, dass die freien Ladungen, die in der Nähe der Elektroden den Anstieg der Potentialgefälle wesentlich mitbedingen, sich nicht über das Glas hin ausgleichen. Ein Erden des Glases in der Nähe der untern Elektrode kann bewirken, dass das Entladungspotential, welches zum Einsetzen der Glimmentladung erforderlich ist, um mehr als 30% ansteigt, indem ein Ableiten der Polarisationsschichten eine beträchtliche Erniedrigung des Gefälles an der Elektrode verursacht[1]). Umgekehrt wird man folgern können, dass eine Erhöhung der Polarisationsgebiete der Elektroden eine Erleichterung des Einsetzens der Glimmentladung mit sich bringen wird. Die folgenden Versuche sind von diesem Gesichtspunkte aus, unter Berücksichtigung der früher bereits aufgezählten, wie mir scheint, leicht verständlich, so paradox sie an sich auch wieder auf den ersten Blick erscheinen müssen. Es zeigt sich nämlich, dass unter bestimmt angebbaren Bedingungen sich der Einfluss der Röntgenstrahlen auf das Einsetzen der Glimmentladung diametral entgegengesetzt erweist zu dem oben unter „Frühere Versuche" Mitgeteilten: Lediglich durch Anbringung eines elektrischen Feldes konstanter Stärke, ausserhalb der Entladungsröhre, lässt sich erreichen, dass im Gegensatz zu den oben mitgeteilten Zahlentabellen, das Einsetzen der Glimmentladung erleichtert wird, wenn die obere Elektrode Kathode, die untere Anode ist, und erschwert wird, wenn die obere Anode und die untere Kathode ist. Die Anordnung ist hierbei die gleiche wie in Fig. 1,

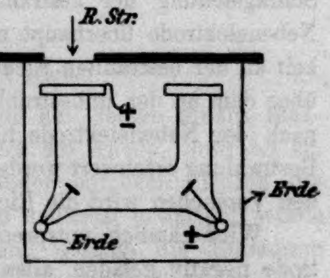


Fig. 3.

nur ist jetzt das Fenster nicht auf dem konstanten Potential 0, sondern auf konstantes positives Potential geladen, während die *Al*-Elektrode geerdet ist. Wir haben also entsprechend Fig. 3 folgendes Schema:

---

[1]) Ann. d. Phys. 28, S. 155.

Kasten : geerdet
↑
Fenster +
↓
Al-Elektrode : geerdet *Pt* +

Es befindet sich also ein elektrisches Feld zwischen Fenster und Kasten. Alsdann ergibt sich:

Tabelle 3. (Fig. 3.)
Kasten : geerdet
Fenster +
Al-Elektrode : geerdet *Pt* + (nicht bestrahlt).

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
770	600
780	610
780	610

Jetzt wird also, durch Bestrahlung in der Reihenfolge: Anode = Kathode, im Gegensatz zu früher (Tabelle 2), das Entladungspotential erhöht.

Die Erklärung dürfte, wie erst eindeutig aus den folgenden Versuchen folgt, folgende sein: Durch die Röntgenbestrahlung wird die Luft ausserhalb der Entladungsröhre stark ionisiert. Das Fenster ist Anode; in seiner Umgebung sammelt sich negative Elektrizität, die das Glas in der Nähe der Anode auflädt. Diese Ansammlung bewirkt einen Anstieg des Anodenfalles, also ein Sinken des Kathodenfalles, und somit eine Erschwerung des Überganges der Entladung zum Fenster hin. Anderseits aber wird auch eine Erschwerung des Überganges der Entladung in Richtung der nicht bestrahlten *Pt*-Elektrode eintreten, weil infolge der Schrägstellung der bestrahlten Elektrode und infolgedessen, dass die Nebenelektrode überhaupt nicht bestrahlt ist, eine so grosse Leitfähigkeit an der bestrahlten Elektrode resultiert, dass hier das Gefälle gegenüber dem an der unbestrahlten Elektrode abnimmt. Es muss also auch nach der Nebenelektrode hin das Einsetzen der Entladung durch die Bestrahlung erschwert werden. — Erst im Zusammenhang mit den folgenden Versuchen wird die Richtigkeit dieser Erklärung ganz hervortreten.

Wird nämlich, entsprechend Fig. 3, das Fenster und die Nebenelektrode negativ geladen, alles andre unverändert belassen, so ergibt sich:

Tabelle 4. (Fig. 3.)
Kasten : geerdet
Fenster —
Al-Elektrode : geerdet *Pt* —

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
605	760
610	765
605	755

Analog mit Tabelle 3 ist die Erklärung folgende: Es geht ausserhalb des Kastens positive Elektrizität zum Fenster, lädt in der Nähe des Fensters das Glas positiv auf, erhöht dadurch den Kathodenfall am Fenster und bewirkt, dass zwischen Fenster und *Al*-Elektrode die Entladung leichter übergeht, als ohne Bestrahlung. Anderseits wird aber auch die Entladung zur nicht bestrahlten Elektrode hin erleichtert, denn durch die einseitige Bestrahlung der Anode sinkt das Anodengefälle in Richtung der Nebenelektrode, dadurch steigt der Kathodenfall der Nebenelektrode, und die Entladung geht leichter über als ohne Bestrahlung. Der letztgenannte Einfluss der Bestrahlung wird jedenfalls z. T., aber nicht vollständig, wie aus den folgenden Versuchen folgt, dadurch kompensiert, dass infolge geringer, partieller, elektrostatischer Retardierung und infolge des Einflusses der Schrägstellung (vgl. oben) ein Überschuss negativer Elektrizität in dem Gasvolumen, das die Anode umgibt, frei werden muss. Das Verhalten der Elektroden ist also diametral entgegengesetzt mit dem in Tabelle 1 und 2 referierten Fall.

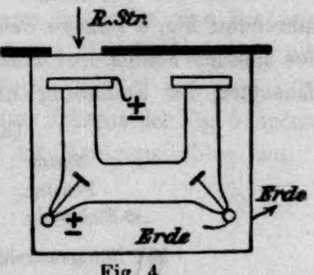


Fig. 4.

Wir werden den weitern, vollständigen Beweis der Richtigkeit dieser Erklärung der Versuche in Tabelle 3 und 4 in zwei Teile teilen. Zunächst wird, entsprechend Fig. 4, zwischen Fenster und Elektrode jedes Gefälle beseitigt, indem die bestrahlte Elektrode und das Fenster auf das gleiche Potential geladen wird. Das Schema ist dann das durch Fig. 4 (zunächst oberes Vorzeichen) gekennzeichnete:

Kasten	: geerdet	
Fenster	+	
Al-Elektrode	+	*Pt* geerdet

Die Entladung kann jetzt nur zwischen den beiden untern Elektroden übergehen, von denen nur eine, hier die Anode, bestrahlt ist. Alsdann wirken hier zwei Einflüsse einander entgegen: Durch die alleinige Bestrahlung der Anode sollte man zunächst erwarten, würde hier der Anodenfall zum Teil beseitigt und deshalb die Entladung erleichtert. Dies würde auch dann der Fall sein, wenn diese Erleichterung zum Teil durch das bereits angeführte Sichanhäufen freiwerdender negativer Elektrizität kompensiert würde. Hier aber wird die Erleichterung deshalb überhaupt nicht in Erscheinung treten, weil genau wie in Tabelle 3 und 4 das äussere Feld zwischen Kasten und Anode noch vorhanden ist. Dieses bewirkt jetzt nicht nur eine Aufladung in der Nähe des Fensters, sondern der ganzen Seite der Röhre, die eine

Potentialdifferenz gegen den Kasten hat. Es wird also das Glas auf der positiv geladenen Seite negative Ladungen erhalten, dadurch wird der Potentialfall an der Anode verstärkt, der Kathodenfall sinkt, und die Entladung geht schwerer über als ohne Bestrahlung. Tabelle 5 enthält den Befund.

Tabelle 5. (Fig. 4.)

Kasten : geerdet
Fenster +
Al-Elektrode + *Pt*-Elektrode geerdet

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
710	660
710	650
(veränderter Druck)	
640	610
630	615

Wird das Vorzeichen von Fenster und bestrahlter Elektrode, entsprechend Fig. 4 (untere Zeichen) vertauscht, so kehrt sich die Wirkung des äussern Feldes und damit der Einfluss der Röntgenstrahlen auf das Einsetzen der Entladung um.

Tabelle 6. (Fig. 4.)

Kasten : geerdet
Fenster —
Al-Elektrode — *Pt*-Elektrode geerdet

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
600	700
580	680
550	690
550	700

Der Einfluss des äusseren Feldes ist bei den Versuchen der Tabellen 5 und 6, ebenso wie bei 3 und 4, bestehen geblieben. Man wird aber gerade das Absonderliche der für die Versuche herangezogenen Erklärung mit Recht darin finden, dass hier ein ausserhalb der Entladungsröhre befindliches Feld die Entladung im Innern der Röhre so ausserordentlich zu beeinflussen imstande sein soll. Dass aber diese Erklärung richtig ist, ergibt sich sofort, wenn man alles unverändert lässt, aber das äussere Feld, ausserhalb der Entladungsröhre dadurch beseitigt, dass man den Kasten gleichzeitig mit dem Fenster durch die Akkumulatoren auflädt. Man hat alsdann das Schema der Fig. 5 und erhält:

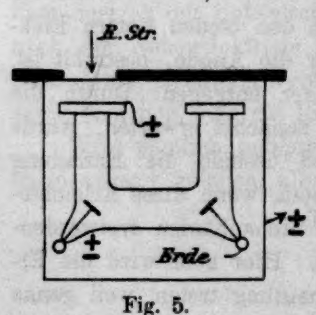


Fig. 5.

Tabelle 7. (Fig. 5.)

Kasten +
Fenster +
Al-Elektrode + *Pt* geerdet

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
780	900
790	900
760	890

Hier ist also das äussere Feld an den Stellen grosser Ionisation ganz beseitigt, und das Resultat ist, dass jetzt keine Ionen von aussen her eine Aufladung des Glases bewirken. Jetzt wird die Anode einseitig bestrahlt, es findet also dort starke Ionisation statt, so dass das ganze Gefälle zur unbestrahlten Kathode rückt. Hierzu kommt, dass dorthin von aussen, wenn auch schwächer als in unmittelbarer Nähe der durchstrahlten Luft, vom positiv geladenen Kasten aus, positive Ionen an das Glas kommen können, die dann ihrerseits eine Erhöhung des Gefälles an der Kathode bewirken müssen. Der Kathodenfall wird also erhöht; das Einsetzen ist also erleichtert.

Bei Umkehrung des Vorzeichens nach dem Schema der Fig. 5 (unteres Vorzeichen), kehrt sich auch der Einfluss der Röntgenstrahlen um.

Tabelle 8. (Fig. 5.)

Kasten —
Fenster —
Al-Elektrode — *Pt* geerdet

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
960	880
980	850
970	870

Es wird nämlich durch einseitige Kathodenbestrahlung der Kathodenfall geschwächt. — Die beiden letzten Fälle stellen sich als Typen einer unsymmetrischen Ionisation dar, wie sie in dem klassischen Fall der unipolaren Leitung, etwa in Flammen, bekannt ist. Durch einseitige Bestrahlung der einen Elektrode wird das Gefälle an ihr beseitigt. Die Wirkung der Herabsetzung des Potentialfalles ist aber der Natur der Sache nach hier und dort eine verschiedene. Wird hier an der Kathode das Gefälle beseitigt, so setzt die Glimmentladung schwerer ein, im Gegensatz zur Flammenleitung, bei der die Leitfähigkeit mit

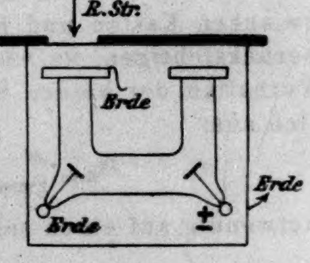


Fig. 6.

der einseitigen Steigerung der Ionisation an der Kathode steigt. Für die Glimmentladung ist eben notwendig, dass Ionisation durch Stoss so ausgiebig erfolgt, dass in einiger Entfernung der Elektrode kein merkliches Gefälle stattfindet, während an der Kathode selbst das ganze Gefälle liegen muss. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit direkt an einer Elektrode vernichtet aber das Gefälle. Wenn man, anstatt die bestrahlte Seite gemeinsam mit dem Kasten aufzuladen, sie gemeinsam erdet, entsprechend der Fig. 6, so wird:

Tabelle 9. (Fig. 6.)

Kasten, Fenster, *Al*-Elektrode } geerdet — *Pt*-Elektrode +

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
980	880
970	870
990	860

Es wird das Einsetzen der Entladung ganz entsprechend der letzten Tabelle, bei der eine Potentialdifferenz von gleicher Grösse, aber verschiedene absolute Potentiale Verwendung fanden, erschwert. Umgekehrt wird es erleichtert, wenn das Schema ist:

Tabelle 10. (Fig. 6.)

Kasten, Fenster, *Al*-Elektrode } geerdet — *Pt* −

Mit Röntgenstrahlen	Ohne Röntgenstrahlen
780	910
790	900
760	915

Ein Einfluss des absoluten Potentials ist also nicht vorhanden. Würde man aber den Einfluss des äusseren Feldes zwischen Kasten und Fenster auf die Entladung hier nicht berücksichtigen, so würde man aus dem entgegengesetzten Verhalten der beiden Schemata der Tabellen 6 und 9, nämlich aus:

$$Pt_{\text{Erde}} \left.\begin{matrix} Al \\ \text{Fenster} \end{matrix}\right\} - \qquad \left.\begin{matrix} Pt \\ + \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} Al \\ \text{Fenster} \end{matrix}\right\} \text{Erde}$$

notwendig auf einen solchen Einfluss schliessen müssen.

Zum Schluss dieser Untersuchung sei gestattet, darauf hinzuweisen, was aus diesen Versuchen für die Verwendung einer Glimmentladungs-

röhre von gleichem wesentlichen Charakter, wie die hier beschriebene, als Indikator der angetroffenen Phase folgt: Die Versuche zeigen, dass man dann ganz eindeutige Resultate, nämlich Erhöhung des Entladungspotentials bei positiv angetroffener Elektrode, und Potentialerniedrigung bei negativ angetroffener erhält, wenn man beachtet, dass das *Al*-Fenster und der Kasten sich stets auf Erd-Potential befinden. Dies ist beim Arbeiten mit kurzen elektrischen Wellen beinahe nur dann möglich, wenn das Fenster nicht durch einen Draht mit dem Kasten verbunden ist, sondern direkt in den Deckel des Kastens eingelassen ist. Schon ein Abweichen hiervon kann ein Versagen der Röhre als Indikator der Phase im Apparate für die Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen mit sich bringen.

Zusammenfassung.

Wird eine, elektrostatisch geschützte, mit *Al*-Fenster versehene Entladungsröhre der angegebenen Art, mit Röntgenstrahlen so bestrahlt, dass bei gleichem Potential von Fenster und Kasten, erst das Fenster und dann die Elektrode getroffen wird, so tritt eine Erhöhung des Entladungspotentials ein, wenn das Fenster = Kathode, die Elektrode = Anode ist. Es tritt eine Erniedrigung ein, wenn das Fenster = Anode, die Elektrode = Kathode ist. Diese Verhältnisse können sich diametral umkehren, wenn zwischen Schutzkasten und *Al*-Fenster ein elektrostatisches Feld besteht.

Physik. Institut der Universität.
Leipzig, Mai 1909.

The decomposition of metallic cyanates by water.

By

Orme Masson and Irvine Masson.

The University of Melbourne, January 1909.

(With 5 figures in text.)

It was shown by Wöhler that soluble cyanates are gradually converted by the action of water into metallic carbonate and ammonium carbonate, and this seems to have been since generally accepted as a sufficient account of the characteristic hydrolysis of these salts. Since, however, urea is known to result from the interaction of cyanic and ammonium ions[1]), it is natural to look for urea as a secondary product of the hydrolysis of metallic cyanates. In the case of lead cyanate, an investigation carried out in this laboratory[2]) proved that urea is indeed formed in quantity when this nearly insoluble salt is treated with hot water; and it was shown that the complete action is, at all events approximately, expressed by the equation:

$$Pb(CNO)_2 + 2H_2O = PbCO_3 + CO(NH_2)_2.$$

It thus seemed probable that similar results might be obtained with other cyanates, though their behaviour would to some extent vary with the nature of the metal; and an investigation of the dynamics of the action promised results of some interest.

As a working hypothesis, it has been assumed that the primary process is a slow unimolecular interaction of the cyanic ion with water, by which the ion NH_4CO_3' and its dissociation products $NH_4^{\cdot}$ and CO_3'' are produced, and that the secondary bimolecular action then occurs between the CNO' and $NH_4^{\cdot}$:

$$1.\quad CNO' + 2H_2O \rightarrow NH_4CO_3' \rightleftarrows NH_4' + CO_3'',$$

$$2.\quad CNO' + NH_4^{\cdot} \rightarrow CO(NH_2)_2.$$

Action 2 was shown by Walker and Hambly to be subject to a very slow reversal, but in our work it has not been found possible to detect this.

---

1) Walker and Hambly, Trans. Chem. Soc. 67, 746 (1895).

2) Cumming, Trans. Chem. Soc. 83, 1391 (1903).

Consideration of the probable influence of the metallic ions associated with the CNO' leads to the following classification:

1. Cyanates of metals which form practically insoluble carbonates. This class includes the cyanates of silver and lead, which are themselves nearly insoluble, and those of barium and calcium, which are freely soluble. These should behave similarly, except that the concentration of, e. g., lead cyanate, and therefore the velocity of its primary action, may be considered as constant under ordinary working conditions (such as Cumming employed), when excess of the precipitated salt is extracted with water, whereas unsaturated solutions of, e. g., barium cyanate diminish in concentration and in velocity as the action progresses.

In the case of any cyanate of this class, practically all CO_3'' should be precipitated as fast as it is formed and the only soluble product of the primary action should be $NH_4^{\cdot}$, which should remain as more or less completely ionised ammonium cyanate, ready for transformation into urea. Barium cyanate being taken as typical, we may represent the whole action in stages as follows:

$$1. \left\{ \begin{array}{l} CNO' + 2H_2O \rightarrow NH_4CO_3' \\ Ba^{\cdot\cdot} + NH_4CO_3' \rightarrow NH_4^{\cdot} + BaCO_3 \end{array} \right.$$

$$2. \quad CNO' + NH_4^{\cdot} \rightarrow CO(NH_2)_2.$$

If action 2 is specifically fast in comparison with action 1, the urea production will obviously keep pace with that of barium carbonate as soon as the $NH_4^{\cdot}$ (or ammonium cyanate) has reached some small constant concentration; and thereafter the whole action should be of unimolecular form and should be expressible by the single equation:

$$Ba(CNO)_2 + 2H_2O = BaCO_3 + CO(NH_2)_2.$$

It will be proved that the facts are in accord with this theory.

2. A second class of cyanates is illustrated by the potassium and sodium salts, which are themselves freely soluble and also afford soluble carbonates. The accumulation of these carbonates in the solution must complicate matters by putting a check on the production of $NH_4^{\cdot}$ ions from the primary product NH_4CO_3', which in any case has only a very small tendency to further ionisation. It might be expected therefore that the free $NH_4^{\cdot}$ ions would never reach a sufficient concentration to cause urea to be formed in quantity equivalent to the carbonate, and that therefore the products of the action should include ammonium carbonate as well as urea and metallic carbonate. Our experiments have confirmed this expectation, and have further shown that

the quantities produced are expressed as a matter of fact with considerable accuracy by the equation:

$$4\,KCNO + 6\,H_2O = 2\,K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2,$$

the case of sodium cyanate being exactly similar. It has been proved also that the whole action is subject to a large auto-acceleration due to the catalytic influence of the soluble carbonates. The hydrolytic decomposition of cyanates of this second class is therefore a much more complicated process than that of salts of the first class.

Before further discussing the theory of these actions and the evidence in support of it, it is necessary to give an account of the experimental methods employed and of the manner of interpreting the results.

Preparation of solutions.

The cyanate solutions employed (viz. those of barium, calcium, potassium, and sodium), were all made by the method described by Walker and Hambly (loc. cit.) for the preparation of ammonium cyanate. Crystalline silver cyanate was made by boiling a mixed solution of urea (about 4-molar) and silver nitrate (about 1-molar), and was thoroughly washed and dried on a porous tile and finally over sulphuric acid in vacuo at the laboratory temperature. Slightly more than the calculated weight of this salt, ground to a fine powder, was shaken for an hour in a 100 c. c. flask containing the exact quantity of metallic chloride necessary for the production of 250 c. c. of the required cyanate solution. The mixture was then filtered and the silver chloride well washed by gas light and the total liquid was made up to the mark in a 250 c. c. flask. The metallic chlorides employed were Merck's guaranteed reagents, except in the case of the calcium chloride, which was made by completely neutralising an approximately normal hydrochloric acid with excess of Iceland spar and determining its strength by the weight of spar dissolved. The cyanate solutions were always made immediately before use.

Method of experiment.

At the ordinary temperature water acts so slowly on metallic cyanate solutions that the decomposition occurring in a few hours is negligible. After preliminary trials, a temperature of 80° was selected for the investigation, as this was found to give the maximum velocity compatible with sufficiently frequent analyses during the earlier stages of the action. The water of the thermostat was protected from evapo-

ration by a layer of oil and was maintained constant within about 0·5° by a toluene regulator.

A number of separate 10 c. c. samples of the solution under examination were accurately pipetted into thin Jena glass test tubes of about 20 c. c. capacity, and these were closed with caoutchouc stoppers, through which passed an open capillary tube and a glass rod. The rods served for the attachment of the test tubes to a frame provided with spring clips, so that they could all be immersed simultaneously in the thermostat and so placed that only the stoppers appeared above its surface. The capillary tubes allowed of equalisation of pressure by expansion and were sealed off with a blowpipe a few minutes after the immersion, so as to completely close the tubes. Preliminary trials, in which one of the tubes had a thermometer passing through its stopper into the 10 c. c. of solution, proved that the temperature of the samples rapidly rose to that of the bath, the difference being very slight after about three minutes and unobservable after five. Each sample, when removed for analysis, was cooled under a water tap; and as this process also took two or three minutes, practically no error was introduced by assuming it to have been at 80° from the moment of immersion to that of removal.

Method of analysis.

Direct determinations were made of the residual cyanate and of the carbonate formed in each sample. The CO_3'', if not already precipitated, as was the case with barium or calcium cyanate, was thrown down by the addition of excess of barium nitrate. The insoluble carbonate was filtered, washed four times, and determined volumetrically by solution in a known excess of $\frac{N}{10}$ HCl and back titration with $\frac{N}{10}$ KOH and methyl orange. The filtrate and washings were mixed with a known excess of $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$ so as to precipitate the residual CNO'. This was filtered off and washed thrice, and the unprecipitated silver was determined by Volhard's process. Excessive washing was avoided on account of the slight but perceptible solubility of silver cyanate in water free from its ions, and a little barium nitrate was added to the wash water as this was found to completely counteract a tendency that the precipitated salt has to become colloidal and pass through the paper. A sample of the original solution was put through the whole nalytical process immediately before the commencement of each ex-

periment so as to fix the initial strength by the same method as that applied to the later samples. This gave results which, compared with the values calculated from the make-up of the solution, always indicated that a trace of decomposition had already occurred, the difference generally amounting to one or two per cent.

In the sequel, A stands for the original concentration of the CNO' (gramme-ions per litre) as determined by analysis, $A-x$ for its concentration at any time (t), or x for the amount destroyed; and y represents the CO_3'' (gramme-ions) formed per litre. The urea was not directly determined, though its formation has been proved by recovering it from the solution after action was complete and its quantity then found by rough measurement to agree with expectations. But it is evident that the quantity of urea and also of ammonium in any sample can be calculated from the experimental values of x and y on the supposition (confirmed by results) that there are no products other than CO_3'', $NH_4^{\cdot}$, and urea itself. For a count of the carbon atoms shows that the $CO(NH_2)_2$ (gramme-molecules per litre) must $= x-y$, and a count of the nitrogen atoms shows similarly that the NH_4 (free or combined gramme-ions per litre) must $= x-2(x-y) = 2y-x$. Thus a determination of two components of the mixture gives a measure of all four.

Sources of error.

Certain precautions were taken to make the analytical work accurate. All measuring apparatus was of correct standard. The $AgNO_3$ and HCl solutions were carefully compared by reference to the same fundamental standard, Iceland spar[1]). The whole analytical procedure was kept as uniform as possible, so as to make results strictly comparable. The precautions found necessary in washing the silver cyanate precipitates have been already mentioned. In spite of these, however, it is probable that the slight solubility of this salt does to some extent affect the results. Another cause of error or uncertainty arises from the presence in the original solution of traces of impurity due to the mode of preparation. The solutions always showed some turbidity of $AgCl$ when acidified with HNO_3, and were also found to contain a trace of either silver cyanate or metallic chloride in excess. The A values may be affected by this fact, as well as by the solubility error already referred to, but their combined effect is certainly small. Another source of error may be suspected in the determination of CO_3 by precipitation with cold neutral barium nitrate. Heating or addition of ammonia was of course out of

[1]) Masson, Chem. News 81, 73 (1900).

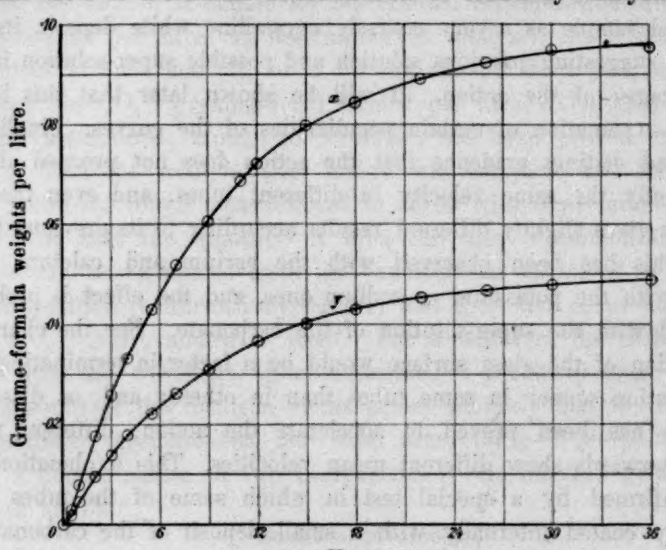
the question; but special tests have convinced us that, in the absence of carbamate, the cold neutral reagent gives practically exact results. It is probable, however, that at the higher experimental temperature (80°) the solubility of barium or calcium carbonate is not really negligible and that it is increased when ammonium salts are present. When barium or calcium cyanate is used, the carbonate is found in the cooled sample as a very coarsely crystalline white deposit, its appearance suggesting previous solution and possible super-solution in the earlier stages of the action. It will be shown later that this is the probable explanation of certain peculiarities of the curves. Finally we have found distinct evidence that the action does not proceed always with exactly the same velocity in different tubes, and even that the same tube gives slightly different results according to its previous treatment. This has been observed with the barium and calcium salts, but not with the potassium or sodium ones, and the effect is probably connected with the super-solution of the carbonate. For the character or condition of the glass surface would be a factor in terminating that super-solution sooner in some tubes than in others; and, as dissolved carbonate has been proved to accelerate the action, different tubes would afterwards show different mean velocities. This explanation has been confirmed by a special test in which some of the tubes were previously coated internally with a small deposit of the carbonate so as altogether to prevent super-solution. The consequent lowering of velocity was small but distinct. In the ordinary experiments the larger discrepancies are almost certainly due to this cause and not to errors of manipulation, since high or low points on the x curve are almost always matched by correspondingly high or low ones on the y curve, showing the whole action to be either too fast or too slow for the average velocity. The influence of the glass seemed capricious. A set of tubes which had given good results with sodium cyanate gave such rough curves with calcium cyanate that both the experiments and the tubes were rejected, and a new set of tubes then gave, under otherwise identical conditions, a very much better result.

Barium cyanate solutions.

The normal course of the action is shown in fig. 1, which gives the x and y curves for $\frac{N}{10}$ $Ba(CNO)_2$ at 80°. It is evident that y approximates closely to $^1/_2 x$, which means that the quantity of urea formed $(x - y)$ very nearly equals the barium carbonate precipitated

(y) and that the ammonium cyanate ($2y - x$) never exceeds a very small concentration. The curves for the other experiments are similar.

The tables give the experimental data for three initial concentrations. The solutions in these cases were made up to be 0·2-norm., 0·1-norm. and 0·05-norm. respectively. The A value given at the head of each table is the initial concentration as found by analysis.



Expt. 2. Curves for CNO' lost (x), $BaCO_3$ precipitated (y).

Fig. 1.

Experiment 1.

0·2-norm. $Ba(CNO)_2$. A = 0·1977.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x - y$	NH_4 formed. $2y - x$	0·8686 k.
0	0	0	0	0	—
0·5	0·0073	0·0050	0·0023	0·0027	—
1	0·0190	0·0108	0·0082	0·0026	—
2	0·0372	0·0200	0·0172	0·0028	—
3	0·0540	0·0281	0·0259	0·0022	0·0479
4·25	0·0682	0·0352	0·0330	0·0022	0·0414
5·5	0·0826	0·0425	0·0401	0·0024	0·0412
7	0·0976	0·0507	0·0469	0·0038	0·0410
9	0·1129	0·0576	0·0553	0·0023	0·0396
11	0·1303	0·0658	0·0645	0·0013	0·0419
13	0·1388	0·0697	0·0691	0·0006	0·0396
15·5	0·1534	0·0770	0·0764	0·0006	0·0414
18	0·1617	0·0823	0·0794	0·0029	0·0406
20·5	0·1681	0·0850	0·0831	0·0019	0·0396

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	$0.8686\,k$.
23	0·1756	0·0885	0·0871	0·0014	0·0410
26	0·1808	0·0915	0·0893	0·0022	0·0407
30	0·1827	0·0922	0·0905	0·0017	0·0368
36·5	0·1915	0·0976	0·0939	0·0038	0·0409

Mean $k = \frac{0.0409}{0.8686} = 0.0471$.

Experiment 2.

0·1-norm $Ba(CNO)_2$. $A = 0.0986$.

0	0	0	0	0	—
0·5	0·0029	0·0018	0·0011	0·0007	—
1	0·0078	0·0045	0·0033	0·0012	—
2	0·0176	0·0096	0·0080	0·0016	—
3	0·0259	0·0139	0·0120	0·0019	0·0470
4	0·0331	0·0178	0·0153	0·0025	0·0462
5·5	0·0429	0·0221	0·0208	0·0013	0·0465
7	0·0517	0·0261	0·0256	0·0006	0·0475
9	0·0604	0·0307	0·0297	0·0010	0·0466
11	0·0685	—	—	—	0·0478
12	0·0720	0·0366	0·0354	0·0012	0·0484
15	0·0798	0·0401	0·0397	0·0004	0·0488
18	0·0841	0·0430	0·0411	0·0019	0·0473
22	0·0890	0·0454	0·0436	0·0018	0·0463
26	0·0921	0·0467	0·0454	0·0013	0·0456
30	0·0948	0·0479	0·0469	0·0010	0·0474
36	0·0952	0·0488	0·0464	0·0024	(0·0405)

Mean $k = \frac{0.0471}{0.8686} = 0.0542$.

Experiment 3.

0·05-norm. $Ba(CNO)_2$. $A = 0.0500$.

0	0	0	0	0	—
1	0·0025	0·0016	0·0009	0·0007	—
2	0·0067	0·0037	0·0030	0·0007	—
3	0·0117	0·0063	0·0054	0·0009	0·0533
4	0·0155	0·0087	0·0068	0·0019	0·0494
5·5	0·0218	0·0125	0·0093	0·0032	0·0532
7	0·0269	0·0147	0·0122	0·0025	0·0546
9	0·0327	0·0173	0·0154	0·0019	0·0569
11	0·0354	0·0187	0·0167	0·0020	0·0525
14	0·0374	0·0201	0·0173	0·0028	0·0447
18	0·0426	0·0219	0·0207	0·0012	0·0471
22	0·0427	0·0230	0·0197	0·0033	0·0386
26	0·0450	0·0232	0·0218	0·0014	0·0391
32	0·0453	0·0237	0·0216	0·0021	(0·0321)
38	0·0456	0·0241	0·0215	0·0026	(0·0278)

Mean $k = \frac{0.0489}{0.8686} = 0.0563$.

Theory of the action.

As already explained, the primary action is a relatively slow hydrolysis of the CNO' ions to NH_4CO_3' ions, and this is accompanied, when the metallic ions present are of a suitable character (e. g. $Ba^{\cdot\cdot}$), by a practically instantaneous formation of $NH_4^{\cdot}$ ions and insoluble carbonate. The urea is then formed by a secondary interaction of CNO' with the $NH_4^{\cdot}$. It follows that:

$$\frac{dy}{dt} = k\,(A - x) \quad \text{and} \quad \frac{d(x-y)}{dt} = k_1\,(2y - x)\,(A - x),$$

whence also $\frac{dx}{dy} = 1 + \frac{k_1}{k}\,(2y - x)$, where k is the velocity constant of the unimolecular primary hydrolytic action and k_1 is that of the bimolecular secondary action. Integration of the last of these differential equations gives:

$$2y - x = \frac{k}{k_1}\left(1 - e^{-\frac{k_1}{k}y}\right),$$

where e is the base of the natural logarithms. The $NH_4^{\cdot}$ ions will therefore tend towards the limiting value expressed in the equation $2y - x = \frac{k}{k_1}$; and after this value is sensibly attained:

$$\frac{dx}{dt} = 2\frac{dy}{dt} = 2k\,(A - x)$$

must hold. The question of whether this condition is or is not attained, and if so how soon, obviously depends, however, on the value of the ratio $\frac{k_1}{k}$ and also on the value of A, which helps to determine that of y at any given time. If k_1 is large in comparison with k, the limiting conditions will be attained quickly, but sooner when the initial concentration is large than when it is small; and the ratio of the constants may be, theoretically at least, deduced from the limiting value of $2y - x$. As a fact, however, that value is so small as to be seriously affected by the unavoidable errors and uncertainties of the experimental method, some of which are of a systematic kind and cannot be considered as eliminated by averaging all the determinations. The mean value actually found from the „constant“ for $2y - x$ in the three experiments is $\frac{k}{k_1} = 0{\cdot}0020$, but the true value is probably smaller. Walker and Hambly, from experiments with ammonium cyanate at various temperatures, deduced, for 80°, $k_1 = 60$ (if the hour

unit of time be adopted), while our own experiments leave no doubt that k is approximately 0·05. This gives $\frac{k}{k_1} = 0{\cdot}0008$ to 0·0009; and, though there is some uncertainty about Walker and Hambly's k_1, this ratio is probably not far from correct.

The k values given in the tables have been calculated from the experimental data by the equation:

$$2k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log e \, \frac{A - x_1}{A - x_2},$$

which results from the integration of the differential equation $\frac{dx}{dt} = 2k(A - x)$ and should therefore yield a constant value for k, provided that any starting time for the calculations (t_1) be chosen after $2y - x$ has become sensibly constant. The actual value of t_1 selected in each case is 2 hours. A shorter time really suffices for $2y - x$ to attain its maximum value, but the earlier values of k are affected more or less strongly by another influence, viz. the solubility of $BaCO_3$ at 80°, which has been already discussed. From two hours onwards k is seen to be a fairly satisfactory constant in each experiment. Its mean value for $\frac{N}{10}$ $Ba(CNO)_2$ is also nearly the same as that for the $\frac{N}{20}$, though it is somewhat smaller in the case of the $\frac{N}{5}$ solution.

Some further explanation is necessary of our omission to take account of the slow reverse production of ammonium cyanate from urea, and also, perhaps, of the fact that in our scheme we have not allowed for any slow conversion of urea into carbonate. The latter action has been detected by us in samples of barium cyanate solution heated for 48 hours or more, but its amount is very small compared with the earlier tabulated values of y. All the original barium having been previously precipitated as carbonate, addition of barium nitrate was necessary for the determination of this small extra CO_3. The results of these tests are excluded from the tables, which seek to illustrate only the hydrolysis of CNO' in presence of $Ba^{\cdot\cdot}$ ions, and the action may be considered complete when the latter have been all precipitated. Further it has been shown by Fawsitt in his investigation of the hydrolysis of urea[1]) that this action does not occur directly but is dependent on the intermediate conversion of the urea into cyanate; so that in our experiments the effect of the former must be negligible if neglect of the latter is justified.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 601 (1902).

That the latter is true is shown by the absence of any certain evidence that either $2y-x$ or $\frac{dx}{dy}$ alters its value towards the end of an experiment, or, in other words, by the results obtained according sufficiently well with the simplified theory. If an expression for the reverse action be introduced, we have to replace:

$$\frac{dx}{dy} = 1 + \frac{k_1}{k}(2y-x) \text{ by } \frac{dx}{dy} = 1 + \frac{k_1}{k}(2y-x) - \frac{k_2}{k} \cdot \frac{x-y}{A-x},$$

the result of which is to complicate and quite alter the theory, unless $\frac{k_2}{k}$ be extremely small. According to Walker and Hambly (loc. cit.) $\frac{k_2}{k_1} = 0{\cdot}000\,263$ at 100° and there is not much variation with temperature. This value rests on somewhat uncertain evidence, but it would indicate that at 80° k_2 is about 0·016 and that $\frac{k_2}{k}$ is therefore about $^1/_3$. One would expect the reverse action, with such a coefficient, to be more noticeable during the progress of an experiment than it actually is, though its precise effect is difficult to calculate. To test the point further, experiment 4 was carried out, in which the conditions were exactly the same as those of experiment 2 except that the barium cyanate solution was made to contain urea beforehand in quantity greater than the maximum amount producible by the complete action. The absence of any definite result of this preliminary treatment is apparent from a comparison of the two experiments and confirms the legitimacy of treating the production of urea from $NH_4^{\cdot}$ and CNO' as non-reversible, so far as our work is concerned.

Experiment 4.

0·1-norm. $Ba(CNO)_2$ + 0·05 Mol. $CO(NH_2)_2$. A = 0·0995.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	$CO(NH_2)_2$ present. $0{\cdot}05+x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	0·8686 k
0	0	0	0	0·0500	0	—
0·5	0·0037	0·0015	0·0022	0·0522	— 0·0007	—
1	0·0094	0·0051	0·0043	0·0543	+ 0·0008	—
2	0·0214	0·0118	0·0096	0·0596	0·0022	—
3	0·0288	0·0151	0·0137	0·0637	0·0014	0·0471
4	0·0361	0·0188	0·0173	0·0673	0·0015	0·0472
5·5	0·0456	0·0238	0·0218	0·0718	0·0020	0·0468
7	0·0553	0·0275	0·0278	0·0778	— 0·0003	0·0502
9	0·0640	0·0322	0·0318	0·0818	+ 0·0004	0·0495
11	0·0717	0·0366	0·0351	0·0851	0·0015	0·0503

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	$CO(NH_2)_2$ present. $0.05+x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	$0.8686\,k$
13	0·0777	0·0391	0·0386	0·0886	0·0005	0·0507
15	0·0823	0·0418	0·0405	0·0905	0·0013	0·0508
18·2	0·0870	0·0446	0·0424	0·0924	0·0022	0·0494
22	0·0908	0·0467	0·0441	0·0941	0·0026	0·0478
26	0·0930	0·0484	0·0446	0·0946	0·0038	0·0452
30	0·0948	0·0489	0·0459	0·0959	0·0030	0·0437
36	0·0951	0·0492	0·0459	0·0959	0·0033	(0·0369)

Mean $k = \frac{0.0482}{0.8686} = 0.0555$.

If, instead of adding urea beforehand, we add to the barium cyanate a neutral ammonium salt of large ionisation such as the nitrate, and give to the latter the initial concentration B, it is evident that a more rapid urea formation must result and that the expression for the $NH_4^{\cdot}$ concentration at any time becomes $B+2y-x$. In such a case it is the $B+2y-x$ that must tend towards the constant value $\frac{k}{k_1}$, so that $2y-x$ will have a negative value if B be greater than $\frac{k}{k_1}$, or, in other words, the molecular production of urea will exceed that of carbonate in the early stages and will finally exceed it by $B-\frac{k}{k_1}$. In the following experiment, with $A = 0.0987$ and $B = 0.020$, the results are in good agreement with these conclusions if allowance be made for the unavoidable influence of experimental errors on the small value $2y-x$. It is clear that after the first two or three hours the excess of ammonium has all been converted into urea and the action has reached the steady state, with the usual k value (perhaps slightly reduced by the presence of the NO_3' ions). It is also evident, by comparison of the y curve with those of experiments 2 and 4, that the primary hydrolysis, as well as the urea formation, is considerably accelerated by the presence of the ammonium salt. This catalytic influence of $NH_4^{\cdot}$ on the hydrolysis of CNO' requires further investigation.

Experiment 5.

0·1-norm. $Ba(CNO)_2$ + 0·02-norm. NH_4NO_3. $A = 0.0987$.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	$NH_4^{\cdot}$ present. $0.02+2y-x$	$0.8686\,k$.
0	0	0	0	0·0200	—
0·5	0·0234	0·0044	0·0190	0·0054	—
1	0·0315	0·0075	0·0240	0·0035	—
1·5	0·0360	0·0093	0·0267	0·0026	—

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	$NH_4^{\cdot}$ present. $0{\cdot}02+2y-x$	0·8686 k
2	0·0400	0·0107	0·0293	0·0014	—
3	0·0469	0·0132	0·0337	— 0·0005	—
4	0·0519	0·0160	0·0359	+ 0·0001	0·0441
5·5	0·0582	0·0191	0·0391	0·0000	0·0427
7	0·0633	0·0217	0·0416	0·0001	0·0413
9	0·0692	0·0248	0·0444	0·0004	0·0408
11	0·0753	0·0282	0·0471	0·0011	0·0431
13	0·0799	0·0306	0·0493	0·0013	0·0440
15	0·0829	0·0322	0·0507	0·0015	0·0430
18	0·0877	0·0347	0·0530	0·0017	0·0444
22	0·0919	0·0368	0·0551	0·0017	0·0464
26	0·0938	0·0382	0·0556	0·0026	0·0445
30	0·0951	0·0391	0·0560	0·0031	0·0429
36	0·0961	0·0407	0·0554	0·0053	(0·0394)

Mean $k = \frac{0{\cdot}0434}{0{\cdot}8686} = 0{\cdot}0500.$

Calcium cyanate solutions.

Our experiments with calcium cyanate show that, as expected, its behaviour resembles that of the barium salt. The only noteworthy differences are that the mean k values obtained are somewhat higher in the calcium case and the variations of velocity in different tubes are somewhat greater. Both these facts are almost certainly due to a larger tendency for the calcium carbonate to remain in a state of super-solution in the hot liquid and there exert the catalytic effect already mentioned and more fully dealt with in the sequel.

The following experiment may be compared with the corresponding one with barium cyanate (experiment 1).

Experiment 6.

0·2-norm. $Ca(CNO)_2$. $A = 0{\cdot}1994$.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_2 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	$NH_4^{\cdot}$ formed. $2y-x$	0·8686 k
0	0	0	0	0	—
1	0·0236	0·0121	0·0115	0·0006	—
2	0·0498	0·0252	0·0246	0·0006	—
3	0·0656	0·0336	0·0320	0·0016	0·0485
4	0·0813	0·0421	0·0392	0·0029	0·0514
6	0·1057	0·0536	0·0521	0·0015	0·0508
8	0·1212	0·0620	0·0592	0·0028	0·0470
10	0·1348	0·0691	0·0657	0·0034	0·0456
12	0·1534	0·0777	0·0757	0·0020	0·0512

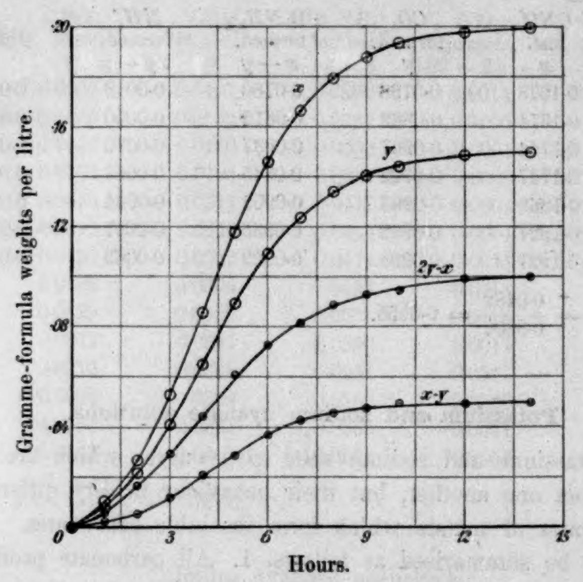
Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	$NH_4^{\cdot}$ formed. $2y-x$	0·8686 k
14	0·1578	0·0798	0·0780	0·0018	0·0463
16	0·1674	0·0862	0·0812	0·0050	0·0478
18	0·1744	0·0907	0·0837	0·0070	0·0486
20	0·1747	0·0902	0·0845	0·0057	0·0435
24	0·1868	0·0966	0·0902	0·0064	0·0488
28	0·1927	0·0992	0·0935	0·0057	0·0518
32	0·1927	0·0998	0·0929	0·0069	0·0450

Mean $k = \frac{0·0482}{0·8686} = 0·0555.$

Potassium and sodium cyanate solutions.

The potassium and sodium salts give curves which are indistinguishable from one another, but their behaviour is very different from that of cyanates of metals which form insoluble carbonates. The difference may be summarised as follows. 1. All carbonate produced remains in solution. 2. Ammonium salt accumulates in solution instead of reaching a very small limiting concentration, and the production of urea does not keep pace equimolecularly with that of the carbonate. 3. The ratio $\frac{dy}{dx}$ soon reaches, and afterwards maintains the constant ratio $^3/_4$, instead of $^1/_2$; so that the products CO_3 (y), NH_4 ($2y-x$), CON_2H_4 ($x-y$) tend to be formed in the proportions 3 : 2 : 1. 4. The time curves for x and y, and consequently also those for $2y-x$ and $x-y$, are not those of simple unimolecular actions but exhibit the form characteristic of autocatalytic acceleration.

These features and their inter-relations will be discussed more fully. They are illustrated in fig. 2, which gives the curves for $\frac{N}{5}$ $NaCNO$ and may be taken as typical. A comparison of the figures in the tables shows that the case of $\frac{N}{5}$ $KCNO$ is practically identical and that the weaker $KCNO$ solutions differ only in having a more protracted course before they settle down to the normal condition, defined by $\frac{dx}{dy} = {}^3/_4$. In their case also, and particularly in that of the $\frac{N}{20}$ solution, experimental errors have necessarily a greater proportional effect and there is more uncertainty about the precise course in the early stages.



Expt. 7. Curves for *CNO* lost (x), CO_3 formed (y), NH_4 formed ($2y - x$) and $CO(NH_4)_2$ formed ($x - y$).

Fig. 2.

Experiment 7.

0·2-norm. *NaCNO*. $A = 0{\cdot}1998$.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x - y$	NH_4 formed. $2y - x$	$\frac{y}{x}$	K
0	0	0	0	0	—	—
1	0·0101	0·0079	0·0022	0·0057	0·782	2·83
2	0·0264	0·0213	0·0051	0·0162	0·807	2·85
3	0·0527	0·0409	0·0118	0·0291	0·776	2·94
4	0·0855	0·0648	0·0207	0·0441	0·758	2·97
5	0·1175	0·0891	0·0284	0·0607	0·758	2·95
6	0·1459	0·1092	0·0367	0·0725	0·752	2·92
7	0·1662	0·1237	0·0425	0·0812	0·744	2·92
8	0·1792	0·1339	0·0453	0·0886	0·747	2·88
9	0·1876	0·1402	0·0474	0·0928	0·747	2·85
10	0·1935	0·1440	0·0495	0·0945	0·744	2·89
12	0·1974	0·1482	0·0492	0·0990	0·751	(2·79)
14	0·1993	0·1496	0·0497	0·0999	0·751	—
16	0·1989	0·1514	0·0475	0·1039	0·761	—
19	0·1988	0·1516	0·0472	0·1044	0·762	—
22	0·1991	0·1533	0·0458	0·1075	0·768	—

If $\frac{k_0}{K} = 0{\cdot}0137$, mean $K = 2{\cdot}90$ and $k_0 = 0{\cdot}040$.

Experiment 8.

0·2-norm. $KCNO$. $A = 0{\cdot}1958$.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	$\frac{y}{x}$	K
0	0	0	0	0	—	—
1	0·0105	0·0075	0·0030	0·0045	0·714	2·81
2	0·0281	0·0206	0·0075	0·0131	0·733	2·89
3	0·0539	0·0402	0·0137	0·0275	0·746	2·93
4·25	0·0920	0·0686	0·0234	0·0452	0·746	2·92
5·25	0·1238	0·0915	0·0323	0·0592	0·739	2·93
6	0·1456	0·1078	0·0378	0·0700	0·740	2·96
6.5	0·1545	0·1140	0·0405	0·0735	0·738	2·92
7·5	0·1696	0·1263	0·0433	0·0830	0·744	2·97
8·5	0·1802	0·1344	0·0458	0·0886	0·746	2·86
10	0·1900	0·1407	0·0493	0·0914	0·740	2·92
12	0·1928	0·1447	0·0481	0·0966	0·750	(2·70)
14	0·1958	0·1470	0·0488	0·0982	0·751	—

If $\frac{k_0}{K} = 0{\cdot}0148$, mean $K = 2{\cdot}91$ and $k_0 = 0{\cdot}043$.

Experiment 9.

0·1-norm. $KCNO$. $A = 0{\cdot}0968$.

0	0	0	0	0	—	—
0·5	0·0021	0·0004	0·0017	— 0·0013	0·19	(2·55)
1	0·0038	0·0012	0·0026	— 0·0014	0·32	(2·22)
2	0·0103	0·0067	0·0036	+ 0·0031	0·65	2·68
3	0·0158	0·0125	0·0033	0·0092	0·791	2·53
4·25	0·0258	0·0193	0·0065	0·0128	0·748	2·63
5·5	0·0360	0·0273	0·0087	0·0186	0·758	2·63
7	0·0479	0·0368	0·0111	0·0257	0·768	2·60
8·5	0·0602	0·0453	0·0149	0·0304	0·752	2·63
10	0·0695	0·0529	0·0166	0·0363	0·761	2·59
12	0·0810	0·0603	0·0207	0·0396	0·744	2·64
14	0·0872	0·0651	0·0221	0·0430	0·747	2·63
16	0·0916	0·0679	0·0237	0·0442	0·741	2·65
18	0·0943	0·0697	0·0246	0·0451	0·739	(2·74)
21	0·0959	0·0722	0·0237	0·0485	0·753	(2·78)
26	0·0961	0·0728	0·0233	0·0495	0·758	—

If $\frac{k_0}{K} = 0{\cdot}0162$, mean $K = 2{\cdot}62$ and $k_0 = 0{\cdot}0424$.

Experiment 10.

0·05-norm. $KCNO$. $A = 0{\cdot}0474$.

0	0	0	0	0	—	—
1	0·0018	0·0001	0·0017	+ 0·0016	0·05	(2·07)
2	0·0044	0·0023	0·0021	— 0·0002	0·52	(2·87)
3	0·0068	0·0035	0·0033	0·0002	0·52	(2·86)
4	0·0086	0·0047	0·0039	0·0008	0·55	2·65

Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	$\frac{y}{x}$	K
5·25	0·0118	0·0077	0·0041	0·0036	0·65	2·67
6·5	0·0148	0·0102	0·0046	0·0056	0·69	2·64
8·25	0·0195	0·0138	0·0057	0·0081	0·71	2·67
10	0·0233	0·0169	0·0064	0·0105	0·725	2·61
11·5	0·0264	0·0198	0·0066	0·0132	0·750	2·57
13	0·0305	0·0221	0·0084	0·0137	0·725	2·66
14·5	0·0334	0·0239	0·0095	0·0144	0·716	2·66
16·5	0·0363	0·0263	0·0100	0·0163	0·725	2·66
18·5	0·0390	0·0277	0·0113	0·0164	0·710	2·62
20·75	0·0407	0·0296	0·0111	0·0185	0·727	(2·54)
23	0·0421	0·0311	0·0110	0·0201	0·739	(2·47)
29	0·0450	0·0331	0·0119	0·0212	0·736	(2·43)
35	0·0451	0·0341	0·0110	0·0231	0·756	—

If $\frac{k_0}{K} = 0{\cdot}0148$, mean $K = 2{\cdot}64$ and $k_0 = 0{\cdot}039$.

It is evident that the composition of any one of these solutions at any time after the action has commenced is more complex than in the cases previously discussed, where all CO_3 and an equivalent quantity of the metallic ion was removed by precipitation and where only a trace of ammonium salt was produced. Here we have to consider the following soluble constituents, existing either as compounds or as ions: Na (or K) with concentration A, CNO $(A-x)$, CO_3 (y), NH_4 $(2y-x)$, and CON_2H_4 $(x-y)$. The simplest view of the position is to regard all the Na and all the CNO as free ions and the ammonium as all combined in the form of monovalent NH_4CO_3' ions, in which case there must also be as many divalent CO_3'' ions present as there are urea molecules. The quantity of molecular $(NH_4)_2CO_3$ must be small, and it is certain from previous results that not more than a minute trace of free $NH_4^{\cdot}$ can survive in the presence of CNO'. There is, however, some dissociation of the NH_4CO_3' into NH_3 and HCO_3', for the samples always smell of ammonia when opened for analysis, and this is also in accordance with the known behaviour of ammonium carbonate. Apart from these complications, however, $2y-x$ is the measure of the NH_4CO_3' and $x-y$ is that of the CO_3'' as well as of the urea. And the most striking characteristic of the action is that the relative proportions of these products are in accordance with the formula $\frac{2y-x}{x-y} = 2$, which has already been stated in the form $\frac{y}{x} = \frac{3}{4}$. The same fact is implied if the equation summing up the whole action be written in the form:

$$4\,NaCNO + 6\,H_2O = 2\,Na(NH_4)CO_3 + Na_2CO_3 + CO(NH_2)_2.$$

The shape of the curves clearly suggests autocatalysis. As this is not a feature of the barium cyanate action, it is evident that the accelerating agent can not be urea and that one or other or both of the dissolved carbonates must be directly or indirectly responsible for it. And, since these products always bear constant ratio to x (except during a short initial period), the same may be taken as true of the accelerating agent or agents. It is evident also from the curves that the acceleration affects the action as a whole, i. e. both the primary hydrolysis and the secondary urea formation, in approximately the same proportion. Hence we have as an expression of the autocatalysis theory the equation:

$$\frac{dx}{dt} = (k_0 + Kx)(A - x),$$

where k_0 is the velocity coefficient that the action would have if freed from catalytic influence and K may be called the catalytic coefficient. This gives by integration (since $x = 0$ when $t = 0$) the equation:

$$K = \frac{1}{t\left(\frac{k_0}{K} + A\right)} \log e \frac{A\left(\frac{k_0}{K} + x\right)}{\frac{k_0}{K}(A - x)}.$$

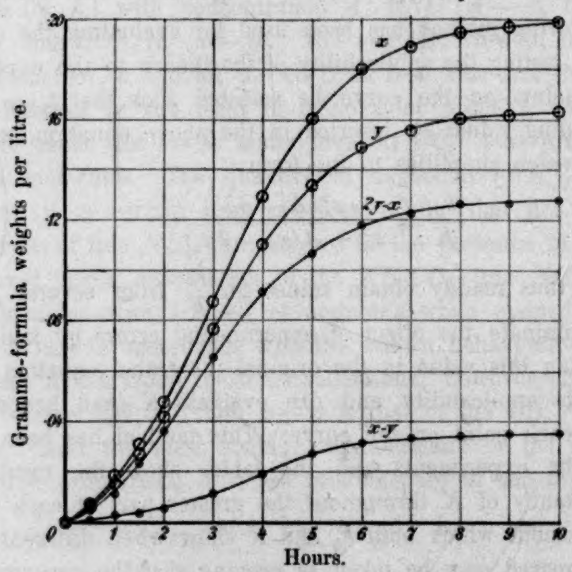
The following method has been used for evaluating the constants k_0 and K and testing the applicability of the theory to the experiments. If any two points on the curve be selected such that $t_2 = 2\,t_1$ and the corresponding values be inserted in the above equation, we obtain an equation which simplifies to the form:

$$\frac{k_0}{K} = \frac{x_1^2(A - x_2)}{x_1^2 + A(x_2 - 2x_1)}.$$

We can thus readily obtain values for $\frac{k_0}{K}$ from several pairs of points and eliminate the effect of experimental errors by taking their mean. Inserting this value in the original integrated equation we can finally test its applicability and can evaluate K (and hence k_0) by reference to each point on the curve. This method has been applied to each of the experiments and the tables show the results. The practical constancy of K throughout the greater part of each run and the good agreement which both k_0 and K show when different experiments are compared may be taken as proving that the consumption of cyanate does proceed, at least approximately, in accordance with this theory of autocatalysis.

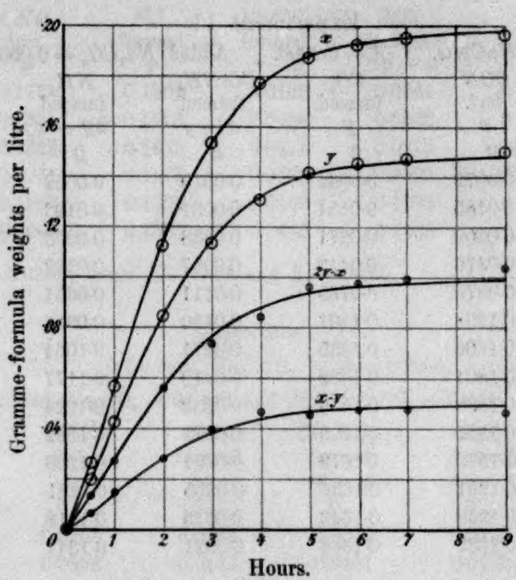
Experiments with added carbonates.

These tests were undertaken in order to ascertain definitely which of the products of the action is responsible for the catalytic acceleration and also to throw light on the characteristic ratio which each product normally bears to x. For this purpose solutions were employed which were $\frac{N}{5}$ as regards $NaCNO$ and also contained known quantities of Na_2CO_3 and of $NaNH_4CO_3$ in various proportions. A stronger solution of the mixed carbonate, or catalyser, was first prepared by mixing Na_2CO_3, $NaHCO_3$, and NH_3 in the exact calculated proportions, and the result was checked by analysis. The calculated quantity of this was then added to the $NaCNO$ before making the whole solution up to the required volume. For each experiment the necessary solutions were prepared immediately before use. The analytical procedure followed the usual course. The CO_3 found in the initial sample was that belonging to the added catalyser, and subtraction of this from the CO_3 of later samples gave the values (y) of the CO_3 produced. The results are shown in the following tables, where experiments are summarised in which the catalyser consisted of pure Na_2CO_3, of pure $Na(NH_4)CO_3$, and of three mixtures of these in different proportions. Figures 3, 4, 5, reproduce the curves for three of these five experiments.



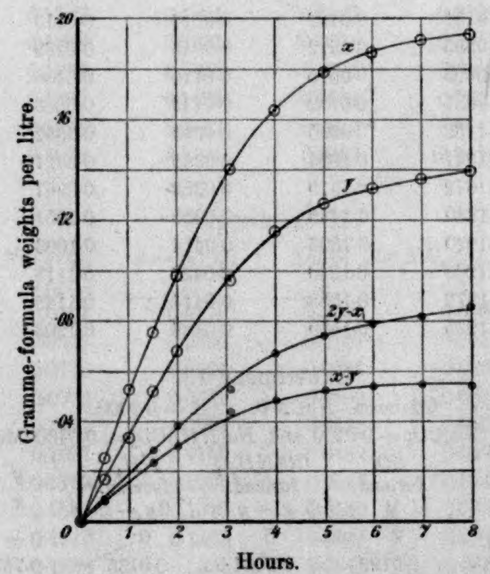
Expt. 11. Curves for CNO lost (x), CO_3 formed (y), NH_4 formed ($2y-x$) and $CO(NH_2)_2$ formed ($x-y$).

Fig. 3.



Expt. 13. Curves for CNO lost (x), CO_3 formed (y), NH_4 formed ($2y - x$) and $CO(NH_2)_2$ formed ($x - y$).

Fig. 4.



Expt. 15. Curves for CNO lost (x), CO_3 formed (y), NH_4 formed ($2y - x$) and $CO(NH_2)_2$ formed ($x - y$).

Fig. 5.

Experiment 11.

0·2-norm. *NaCNO*. $A = 0{\cdot}2006$. Added $Na_2CO_3 = 0{\cdot}0500$ Mols.

Hours. t	CON' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed $x - y$	NH_4 formed. $2y - x$	$\frac{y}{x}$
0	0	0	0	0	0
0·5	0·0072	0·0062	0·0010	0·0052	0·86
1	0·0185	0·0154	0·0031	0·0123	0·83
1·5	0·0309	0·0271	0·0038	0·0233	0·88
2	0·0476	0·0419	0·0057	0·0362	0·88
3	0·0876	0·0765	0·0111	0·0654	0·87
4	0·1291	0·1101	0·0190	0·0911	0·85
5	0·1606	0·1335	0·0271	0·1064	0·83
6	0·1801	0·1489	0·0312	0·1177	0·83
7	0·1888	0·1556	0·0332	0·1224	0·82
8	0·1945	0·1603	0·0342	0·1261	0·82
9	0·1970	0·1619	0·0351	0·1268	0·82
10	0·1991	0·1636	0·0355	0·1281	0·82
12	0·1968	0·1643	0·0325	0·1318	0·83
14	0·1989	0·1668	0·0321	0·1347	0·84

Experiment 12.

0·2-norm. *NaCNO*. $A = 0{\cdot}1998$.

Added $Na_2CO_3 = 0{\cdot}0406$ and $Na(NH_4)CO_3 = 0{\cdot}0203$ Mols.

0	0	0	0	0	—
0·5	0·0151	0·0132	0·0019	0·0113	0·87
1	0·0355	0·0312	0·0043	0·0269	0·88
1·5	0·0625	0·0515	0·0110	0·0406	0·82
2	0·0881	0·0732	0·0149	0·0583	0·83
2·5	0·1158	0·0905	0·0253	0·0652	0·78
3	0·1347	0·1084	0·0263	0·0821	0.80
4	0·1672	0·1319	0·0353	0·0967	0·79
5	0·1840	0·1445	0·0395	0·1051	0·79
6	0·1920	0·1506	0·0414	0·1093	0·78
7	0·1963	0·1540	0·0423	0·1118	0·78
9	0·1972	0·1558	0·0414	0·1145	0·79
12	0·1975	0·1589	0·0386	0·1203	0·80

Experiment 13.

0·2-norm. *NaCNO*. $A = 0{\cdot}2000$.

Added $Na_2CO_3 = 0{\cdot}0200$ and $Na(NH_4)CO_3 = 0{\cdot}0400$ Mols.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x - y$	NH_4 formed. $2y - x$	$\frac{y}{x}$	K
0	0	0	0	0	—	—
0·5	0·0263	0·0199	0·0064	0·0135	0·757	2·58
1	0·0572	0·0422	0·0150	0·0272	0·738	2·71
2	0·1126	0·0844	0·0282	0·0562	0·749	2·70
3	0·1534	0·1136	0·0398	0·0738	0·741	2·71

Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	$\frac{y}{x}$	K
4	0·1771	0·1306	0·0465	0·0841	0·737	2·71
5	0·1874	0·1418	0·0456	0·0962	0·757	2·59
6	0·1925	0·1452	0·0473	0·0979	0·754	2·46
7	0·1951	0·1473	0·0478	0·0995	0·755	(2·32)
9	0·1966	0·1500	0·0466	0·1034	0·763	—
11	0·1965	0·1500	0·0465	0·1035	0·763	—

If $\frac{k_0}{K} = 0·0965$, mean $K = 2·64$ and $k_0 = 0·255$.

Experiment 14.

0·2-norm. $NaCNO$. $A = 0·2006$.

Added $Na_2CO_3 = 0·0148$ and $Na(NH_4)CO_3 = 0·0444$ Mols.

Hours. t	CNO' lost. x	CO_3 formed. y	$CO(NH_2)_2$ formed. $x-y$	NH_4 formed. $2y-x$	$\frac{y}{x}$
0	0	0	0	0	—
0·5	0·0263	0·0193	0·0070	0·0123	0·73
1	0·0594	0·0443	0·0151	0·0292	0·75
1·5	0·0892	0·0639	0·0253	0·0386	0·72
2	0·1179	0·0849	0·0330	0·0519	0·72
2·5	0·1408	0·1010	0·0398	0·0612	0·72
3	0·1562	0·1127	0·0435	0·0692	0·72
4	0·1762	0·1295	0·0467	0·0728	0·73
5	0·1888	0·1371	0·0516	0·0855	0·73
6	0·1933	0·1418	0·0515	0·0903	0·73
7	0·1980	0·1425	0·0554	0·0871	0·72
8	0·1974	0·1457	0·0516	0·0941	0·74
11	0·1973	0·1476	0·0497	0·0979	0·75

Experiment 15.

0·2-norm. $NaCNO$. $A = 0·1991$. Added $Na(NH_4)CO_3 = 0·0394$ Mols.

0	0	0	0	0	—
0·5	0·0251	0·0170	0·0081	0·0089	0·68
1	0·0523	0·0336	0·0187	0·0149	0·63
1·5	0·0756	0·0521	0·0235	0·0286	0·68
2	0·0982	0·0682	0·0300	0·0382	0·69
3·1	0·1401	0·0963	0·0438	0·0525	0·69
4	0·1637	0·1155	0·0482	0·0673	0·71
5	0·1789	0·1265	0·0524	0·0741	0·71
6	0·1869	0·1329	0·0540	0·0789	0·71
7	0·1913	0·1365	0·0548	0·0817	0·71
8	0·1936	0·1395	0·0541	0·0854	0·72
10	0·1948	0·1413	0·0535	0·0878	0·73
12	0·1956	0·1417	0·0539	0·0878	0·72
14	0·1959	0·1434	0·0525	0·0909	0·73

A comparison of these experiments with one another and with the normal case (exp. 7, fig. 2) brings out the following facts.

1. $Na(NH_4)CO_3$, or the NH_4CO_3' ion, greatly accelerates the whole action and is to be regarded as the main agent in the autocatalysis.

2. Na_2CO_3, or the CO_3'' ion, also accelerates but to a much smaller extent than $Na(NH_4)CO_3$.

3. While the velocity of the whole action is thus dependent on the absolute concentrations of the two carbonates and that of the CNO', the proportionate yield of the different products is a function of the ratio of the concentration of the NH_4CO_3' to that of the CO_3''.

4. When the added catalyser contains $Na(NH_4)CO_3$ and Na_2CO_3 in the ratio 2 : 1, the action proceeds in such a way as to keep this ratio appreciably constant; i. e. $\frac{d(2y-x)}{d(x-y)} = 2$, or $\frac{dy}{dx} = \frac{3}{4}$ throughout the experiment. The results are thus the same, except as to actual velocity, as those achieved soon after the commencement of a normal experiment without added catalyser. The curves for experiment 8 (fig. 4) have been smoothed to show this relation more clearly, but only two of the corrections thus introduced amount to as much as one per cent. of the x or y experimental values, which are indicated in the figure in the usual way.

5. When the added catalyser consists of Na_2CO_3 only as in experiment 11 (fig. 3), $\frac{d(2y-x)}{d(x-y)}$ is greater than 2 throughout, but shows a slow diminution as the ratio of NH_4CO_3' to CO_3'' increases with the progress of the action. The effect is similar when, as in experiment 12, the added catalyser contains both carbonates, with the Na_2CO_3 in excess.

6. When the added catalyser consists of $Na(NH)_4CO_3$ only, as in experiment 15 (fig. 5), the opposite effect is observed. $\frac{d(2y-x)}{d(x-y)}$ is less than 2 throughout, but gradually rises towards this value as, in consequence of the action, the ratio of NH_4CO_3' to CO_3'' falls. When the catalyser contains both carbonates, but with the $NaNH_4CO_3'$ present in excess of the two to one ratio (as in exp. 14), the effects are similar but less marked and the very slow increase of the production ratio towards the normal value is considerably masked by the experimental errors.

7. The autocatalysis equation for $\frac{dx}{dt}$ holds more or less approximately in those cases where, in consequence of the composition of the

added catalyser, the catalysing products are not constant fractions of x. For the one case in which the conditions were such as to preserve this constancy, the values of k_0 and K are given in the table (exp. 13). K has here much the same value as in the simple tests without added catalyser, while k_0 has a much larger value. This is as should be; for, while K depends only on the ratios of $2y - x$ and $x - y$ to x, which are unaltered, k_0 must here be the sum of the true k_0 of the simple tests (0·04) and a quantity which is the product of K and that amount of cyanate (viz. 0·08) that would have sufficed to produce the added catalyser by its own decomposition. Thus $0·04 + 2·64 . 0·08 = 0·251$, which is in fair agreement with the found $k_0 = 0·255$.

The whole action of water on cyanates of the sodium class presumably consists, as in the simpler case of barium cyanate, of a primary hydrolysis to NH_4CNO' and a secondary formation of urea and CO_3''. If so, it is proved by the foregoing observations that the primary action is accelerated largely by the NH_4CO_3' and to a smaller extent by the CO_3'', while the secondary action is also directly or indirectly affected by both of these; and also that the relative velocities of these two actions are subject to an automatic control in which the concentration ratio $\frac{NH_4CO_3'}{CO_3''}$ is an important factor. It is noteworthy that this same ratio may, according to generally accepted ideas, be taken as proportionate to the extremely small free $NH_4^{\cdot}$ concentration, if the two carbonates be present in sensible quantities, since $NH_4CO_3' = NH_4^{\cdot} + CO_3''$. There is no doubt that both the dissociated products of this reversible change and the undissociated NH_4CO_3' have a hand in the automatic regulation of the action; but it has not been found possible to construct a quantitative theory on these lines capable of expressing all the facts and free from questionable assumptions.

Summary and conclusions.

1. It has been shown that cyanates of metals which form insoluble carbonates, e. g. *Ba* and *Ca*, are decomposed by water practically in accord with the equation $M(CNO)_2 + 2H_2O = MCO_3 + CO(NH_2)_2$.

2. The change, which has been studied at 80°, has been found to consist of two consecutive actions. The first is a hydrolysis of CNO' to NH_4CO_3' ions, which immediately yield insoluble carbonate and $NH_4^{\cdot}$, and in the second the $NH_4^{\cdot}$ reacts with CNO' to produce urea. The first is a relatively slow unimolecular action ($k = 0·05$ in hour units at 80°) and controls the whole action, the second keeping pace with

it and maintaining the $NH_4^{\cdot}$ concentration at a very small constant value.

3. No appreciable effect is produced by the reverse decomposition of urea so long as metallic cyanate is present, even if some excess of urea be added at the outset.

4. Cyanates of sodium and potassium behave differently from the preceding but are identical with one another in their action on water. The results practically accord with the equation:

$$4\,MCNO + 6\,H_2O = 2\,M_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2;$$

and the ratios here indicated, namely CNO' destroyed: $CO_3 : NH_4 : CON_2H_4 = 4:3:2:1$, have been shown to characterise the whole course of the action after a short initial stage has been passed (dilute solutions at 80°).

5. The curves showing the decrease of cyanate and the increase of each product are marked by strong autocatalytic acceleration, and an equation embodying this has been proved to express the results.

6. The effects have been tested of the addition beforehand of the metallic carbonate and ammonium carbonate in various proportions. The former accelerates the action to a small extent and the latter largely, the autocatalysis being thus accounted for. It has also been proved that the normal ratio of the products is upset if these carbonates be added in any other proportion than that in which they are normally produced. Excess of ammonium carbonate tends to increase the urea formation relatively to that of ammonium carbonate, while excess of metallic carbonate increases the ammonium carbonate production at the expense of that of the urea. An automatic regulation of the action is thus indicated which tends in all cases in the direction of the normal ratio.

Ein Beitrag zur Lehre von der Elektrokapillarität.

Von

G. Meyer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf das Verhalten solcher Kapillarelektrometer, welche mit Lösungen von Metallsalzen, z. B. $ZnSO_4$ oder K_2SO_4 gefüllt sind. Die an einem derartigen Instrument beobachteten Erscheinungen, dass bei kathodischer Polarisation mit wachsenden Spannungen die Oberflächenspannung des polarisierten *Hg*-Meniskus zuerst zunimmt bis zu einem Maximum, um nach dessen Überschreitung wieder abzunehmen, ist darauf zurückgeführt worden, dass in dem Elektrolyten sich *Hg*-Salz bildet, dass der Zusatz von *Hg*-Salz die Oberflächenspannung des *Hg* gegen die Lösung des Metallsalzes vermindert, dass durch kathodische Polarisation des Meniskus in dessen Umgebung das *Hg*-Salz aus dem Elektrolyten entfernt und die Oberflächenspannung des *Hg* gegen den Elektrolyten vermehrt wird. Dieser Vorgang erklärt den aufsteigenden Ast der Kurve, welche die Oberflächenspannung als Funktion der polarisierenden E. K. darstellt, längs dessen eine Zunahme der Oberflächenspannung mit wachsender Spannung erfolgt. Der bei Polarisation mit elektromotorischen Kräften, welche die dem Maximum der Oberflächenspannung zugehörende übertreffen, auftretende absteigende Ast ist dadurch erklärt worden, dass nach Abscheidung des *Hg*-Salzes Metall aus dem Elektrolyten am Meniskus abgeschieden wird, und dort sich ein Amalgam bildet. Die in Betracht kommenden Amalgame besitzen tatsächlich Oberflächenspannungen, welche kleiner sind als die maximale, welche durch kathodische Polarisation des Meniskus hervorgerufen wird. Die Erklärung des aufsteigenden Astes der Oberflächenspannungskurve durch den Einfluss der Konzentrationsverminderung des *Hg*-Salzes am Meniskus und die dadurch bedingte Vermehrung der Oberflächenspannung ist wohl allgemein angenommen worden, dagegen ist die Amalgambildung jenseits des Maximums und damit deren Einfluss auf die Oberflächenspannung in Zweifel gezogen. Diese Bedenken sind gegründet:

1. auf das Verhalten der Polarisationskapazität und

2. auf die gleichartigen Eigenschaften des absteigenden Astes der Oberflächenspannungskurve für alle am Meniskus abgeschiedenen Alkalimetalle.

Die Polarisationskapazität C ist mit Benutzung von Wechselstrom von Krüger mittels optischen Telephons für verschiedene Wechselzahlen $N = \frac{m}{2\pi}$ untersucht worden an Quecksilberelektroden, während gleichzeitig kathodische Polarisation mit Gleichstrom stattfand.

Aus theoretischen Betrachtungen von Warburg[1]) folgt, dass bei grosser Konzentration des Hg-Salzes, d. h. im unpolarisierten Zustande und bei Polarisation mit geringen Kräften:

$$C\sqrt{m} = \text{konst. ist,}$$

und dass bei geringer Konzentration oder Polarisation mit starken Kräften bei Veränderung der Wechselzahl, die Grösse C sich der Konstanz nähert, und die unter diesen Bedingungen beobachtete Kapaziät ist nach den Entwicklungen von Krüger[2]) gleich der Kapazität der Doppelschicht an der Grenze von Quecksilber und Elektrolyt. Krüger bestimmt die Kapazität bei Polarisationen jenseits des Maximums der Oberflächenspannung, findet dieselbe unabhängig von der Wechselzahl und schliesst daraus, dass der Vorgang bei der Polarisation mit Kräften, welche die dem Maximum der Oberflächenspannung zugehörende übertreffen, in der Ladung einer Doppelschicht besteht. Krüger folgert aus seinen Kapazitätsbestimmungen an Hg in einer Lösung von $KCNS$ 1-norm. + $^1/_{100}$-norm. $HgCNS$, dessen maximale Oberflächenspannung bei kathodischer Polarisation mit 0·532 Volt gefunden wird, das Folgende[3]): „Mit Sicherheit können wir also bis zu der Polarisation von 0·6 Volt die Doppelschichtentheorie in bezug auf die Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl als bestätigt und die Amalgambildungstheorie als widerlegt ansehen, was hier, wo wir ein Kaliumsalz in Lösung haben, besonders bemerkenswert ist.“ Krüger deutet seine Resultate so, dass jenseits des Maximums keine Amalgambildung stattfindet, dass also eine dort eintretende Verminderung der Oberflächenspannung nicht durch Amalgambildung veranlasst sein kann und unterstützt diesen Befund durch die folgenden Betrachtungen[4]). Wenn K-Amalgam gebildet wird, so kann wegen der grossen Lösungs-

[1]) Ann. d. Phys. 67, 493 (1899); 6, 125 (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 1 (1903).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 49 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 12 (1903).

tension des K nur eine sehr geringe Konzentration entstehen, denn es muss nach Nernst:

$$\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{C_2}{c_2}}$$

sein, wo C_1 und C_2 die Lösungstensionen des Hg und des K, c_1 und c_2 die Konzentrationen der Hg- und K-Ionen bedeuten. Nach Analogie der verdünnten Lösungen ist eine lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Hg von der K-Konzentration zu erwarten, die bekanntlich nicht vorhanden ist. Wenn der Strom jenseits des Maximums der Oberflächenspannung lediglich K zur Abscheidung brächte, und zwar in beträchtlicher Menge, so würde diese Amalgamelektrode vollkommen vergleichbar sein einer Pt-Elektrode, die mit zunehmender kathodischer Spannung immer stärker mit Wasserstoff beladen wird. Deren Polarisationskapazität nähert sich aber erfahrungsgemäss mit zunehmender Beladung dem Grenzfall, für den $C\sqrt{m} =$ konst. gilt; dies wäre auch bei kathodisch polarisiertem Hg jenseits des Maximums infolge der Amalgambildung zu erwarten, während die Krügersche Theorie, die nicht mit merklicher Amalgambildung rechnet, konstante Kapazität voraussehen lässt. Krüger schliesst aus seinen Versuchen, dass diese Konstanz der Kapazität eintritt, welche gleich ist der Kapazität der Doppelschicht zwischen Hg und Elektrolyt. Nach den von Warburg und vom Verfasser dargelegten Anschauungen kommt die Oberflächenspannungskurve des kathodisch polarisierten Hg zustande durch den Einfluss, welchen:

1. die Konzentrationsänderung des im Elektrolyten gelösten Hg-Salzes und

2. der Eintritt des aus dem Elektrolyten abgeschiedenen Metalles in das Hg, auf die Oberflächenspannung ausübt.

Der Einfluss dieser beiden Vorgänge auf die Oberflächenspannung soll im folgenden untersucht werden.

Zu den Versuchen diente ein etwa 35 cm langes Glasrohr von 8 mm Durchmesser, an dessen oberes Ende ein Kugeltrichter angeblasen, an dessen unteres Ende ein kurzes Stück einer flachgedrückten Thermometerkapillare angeschmolzen war. Bei vertikaler Stellung des Rohres aus der elliptischen Öffnung ausfliessendes Quecksilber oder Amalgam bildet einen Strahl, dessen Oberfläche Schwingungen ausführt. Solche Strahlen lässt man in verschiedene Lösungen eintreten und hat dann zwischen den Oberflächenspannungen α und α_1 der Metalle gegen diese Lösungen, deren spez. Gewichten δ und δ_1, den Zeiten t und t_1, in denen

gleiche Volumina ausfliessen und den Abständen l und l_1 zweier Schwingungsbrüche die Beziehung[1]):

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{\delta}{\delta_1} \left(\frac{t_1}{t}\right)^2 \left(\frac{l_1}{l}\right)^2.$$

Die benutzten Amalgame waren so verdünnt, dass der Unterschied ihrer spez. Gewichte gegen das des *Hg* unbeachtet bleiben konnte; die Zeiten t und t_1 wurden beobachtet, indem man mittels einer Stoppuhr die Differenz der Zeiten mass, zu denen die Oberfläche des *Hg*, bzw. Amalgams, zwei an dem Strahlrohr angebrachte Marken passierte. Setzt man dann die Oberflächenspannung des reinen *Hg* gegen eine kein *Hg*-Salz haltende Lösung = 100, so findet man die Oberflächenspannung des *Hg* gegen die mit *Hg*-Salz versetzte Lösung oder die Oberflächenspannung eines verdünnten Amalgams gegen den unveränderten Elektrolyten durch den Ausdruck:

$$\alpha = 100 \left(\frac{t_1}{t}\right)^2 \left(\frac{l_1}{l}\right)^2.$$

Der Quecksilber- bzw. Amalgamstrahl trat in die Lösung ein innerhalb eines Glastroges, dessen Vorderwand ein Fenster aus einer planparallelen Glasplatte enthielt. Der Trog besass ein Abflussrohr für die von dem einströmenden *Hg* verdrängte Flüssigkeit, so dass die Ausflussöffnung des Strahles stets in derselben Tiefe unter dem Flüssigkeitsspiegel lag. Einige besonders zu dem Zweck angestellte Versuche taten dar, dass die noch vorkommenden geringen Niveauschwankungen auf die Wellenlänge der Schwingungen keinen Einfluss hatten. Vor dem Fenster war ein horizontal montiertes Mikroskop aufgestellt, dessen Objektiv einen elektrisch auslösbaren Momentverschluss trug und dessen Okular durch eine photographische Camera von solcher Konstruktion ersetzt war, dass man durch Verschiebung der Kassette 6 Momentaufnahmen des Strahles auf derselben Platte machen konnte. Als Lichtquelle diente eine 1000-kerzige, dem Mikroskop gegenüber aufgestellte Nernstlampe, in deren Lichte der Strahl als Silhouette erschien. Der Momentverschluss wurde betätigt von einem in 1·5 m Entfernung aufgestellten Fernrohre aus, dessen Fadenkreuz auf eine an dem Strahlrohre geätzte Marke eingestellt war, in dem Augenblick, in welchem die Metalloberfläche die Marke passierte. Die Beobachtung der Marke bot eine Kontrolle dafür, dass bei den an dem Apparate vorgenommenen Manipulationen die Stellung des Strahlrohres ungeändert blieb. Sollte der Einfluss untersucht werden, den der Zusatz von *Hg*-Salz auf die

[1]) M. J. Piccard, Archive de Genève (3) **24**, 579 (1890).

Oberflächenspannung *Hg* | Elektrolyt ausübte, so wurde zuerst der Strahl in der reinen Salzlösung photographiert, dann der Trog entfernt, die in demselben enthaltene Lösung ersetzt durch ein mittels der Mensur hergestelltes Gemisch dieser Salzlösung mit einer ebensolchen, welche im *Hg*-Salz gesättigt war und darauf der Trog in seine vorige Stellung zurückgebracht. Auf diese Weise erhielt man auf derselben Platte 6 Bilder des Strahles in Lösungen von verschiedenem Gehalt an *Hg*-Salz. Zum Zweck der Messung der Oberflächenspannung eines Amalgams gegen die Lösung eines Elektrolyten wurde das Strahlrohr zuerst mit reinem *Hg* beschickt und der Strahl in der Salzlösung photographiert. Alsdann hob man die Lösung aus dem Troge aus, liess das *Hg* vollständig aus dem Strahlrohr ausfliessen, wobei der letzte Rest mittels eines in die obere Mündung des Strahlrohres eingeführten Mundstückes ausgeblasen wurde. Dann erhielt nach Einfüllung des Amalgams in das Strahlrohr der Trog wieder seine Füllung mit dem Elektrolyten und wurde der Amalgamstrahl photographiert. Während des Ausflusses war das Amalgam mit einigen Tropfen der Lösung überschichtet. Ohne diese Vorsichtsmassregel bildete sich an der Oberfläche eine Oxydhaut, welche die Ausflusszeit unregelmässig beeinflusste. Die Flüssigkeitsschicht wirkte, wie durch besonders zu dem Zweck ausgeführte Versuche festgestellt wurde, auf die Ausflusszeit und die Wellenlänge der Schwingungen des Strahles nicht.

Das *Zn*-Amalgam wurde dargestellt dadurch, dass man eine gewogene Menge *Zn* mit einer gewogenen Menge *Hg* in ein evakuiertes Glasrohr einschmolz und das Gemisch einige Zeit sieden liess; die Konzentration leitete sich aus den Gewichten her. Zwecks Darstellung der verdünnten Amalgame der Alkalimetalle wurden Stücke festen hochhaltigen Amalgams in der beschriebenen Weise in *Hg* gelöst und der Gehalt an Alkalimetall bestimmt dadurch, dass eine Portion des verdünnten Amalgams mit einer gemessenen Menge $^1/_{20}$-norm. *HCl* überschichtet und die durch das Alkalimetall verbrauchte Säuremenge durch Titration mit Barytwasser ermittelt wurde. Zur Ausmessung der Photographien diente ein Zeisssches Messmikroskop. Mittels dieses Instrumentes konnte man den Abstand der beiden ersten Bäuche des Strahles, der für reines *Hg* rund 7 mm betrug, bis auf 0·05 mm genau messen, während die Genauigkeit eine geringere war bei der Ausmessung der in einer *Hg*-Salz haltenden Lösung entstandenen, stark verlängerten Figur.

Einfluss des *Hg*-Salzes auf die Oberflächenspannung von *Hg* gegen Elektrolyte[1]**.**

Lösungen von H_2SO_4, 1-norm. $ZnSO_4$ (287 zu 1 Liter), 1-norm. K_2SO_4 waren nach andauerndem Schütteln mit überschüssigem Hg_2SO_4 in bezug auf das *Hg*-Salz $1{\cdot}69 \,.\, 10^{-3}$; $3{\cdot}20 \,.\, 10^{-3}$; $3{\cdot}02 \,.\, 10^{-3}$ normal. Den Gehalt an *Hg*-Salz bestimmte man durch Ausfällen mit *NaCl*-Lösung und Wägen des Niederschlages. Durch Mischen dieser Lösungen mit ebensolchen gleicher Konzentration ohne *Hg*-Salz wurden Lösungen von verschiedenem Gehalt an *Hg*-Salz hergestellt und die Oberflächenspannung des *Hg* gegen dieselbe gemessen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, deren 1. Kolumne die Normalität in bezug auf Merkurosalz, deren 2. Kolumne die Oberflächenspannung enthält.

Tabelle 1.

$Hg \mid H_2SO_4$		$Hg \mid ZnSO_4$		$Hg \mid K_2SO_4$			
Hg_2SO_4	α	Hg_2SO_4	α	Hg_2SO_4	α	c	α
0·00	100	0·00	100	0·00	100	0·0	100
$0{\cdot}26 \,.\, 10^{-3}$	92·4	$0{\cdot}40 \,.\, 10^{-3}$	86·5	$0{\cdot}38 \,.\, 10^{-3}$	90·1	$0{\cdot}4 \,.\, 10^{-3}$	86·7
$0{\cdot}46 \,.\, 10^{-3}$	86·7	$0{\cdot}80 \,.\, 10^{-3}$	79·0	$0{\cdot}72 \,.\, 10^{-3}$	75·9	$0{\cdot}8 \,.\, 10^{-3}$	79·0
$0{\cdot}85 \,.\, 10^{-3}$	74·5	$1{\cdot}60 \,.\, 10^{-3}$	63·7	$1{\cdot}53 \,.\, 10^{-3}$	71·4	$1{\cdot}6 \,.\, 10^{-3}$	68·6
$1{\cdot}69 \,.\, 10^{-3}$	60·3	$3{\cdot}2 \,.\, 10^{-3}$	60·6	$2{\cdot}20 \,.\, 10^{-3}$	68·0	$2{\cdot}4 \,.\, 10^{-3}$	63·7
—	—	—	—	$3{\cdot}06 \,.\, 10^{-3}$	67·6	$3{\cdot}2 \,.\, 10^{-3}$	57·4

Einen geringeren Einfluss als das Merkurosalz übt komplexes *Hg*-Salz aus, wie aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen hervorgeht. Dieselben wurden angestellt mit Lösungen von 1-norm. *KCNS*, welche gemischt wurden mit ebensolchen Lösungen, welche in bezug auf $Hg(CNS)_2$ und auf $Hg_2(CNS)_2$ $^1/_{100}$-norm. waren.

Tabelle 2.

$Hg \mid KCNS$ 1-norm.

$Hg(CNS)_2$	α	$Hg_2(CNS)_2$	α
0·0	100	0·0	100
$2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$	89·6	$0{\cdot}6 \,.\, 10^{-3}$	99·0
$5{\cdot}0 \,.\, 10^{-3}$	86·0	$1{\cdot}25 \,.\, 10^{-3}$	91·7
$10{\cdot}0 \,.\, 10^{-3}$	86·3	$2{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$	90·7
—	—	$5{\cdot}0 \,.\, 10^{-3}$	89·5
—	—	$7{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$	88·2
—	—	$10{\cdot}0 \,.\, 10^{-3}$	88·6

[1]) Die Versuche sind nicht vergleichbar mit den von Griffith angestellten, da bei diesen dem Elektrolyten eine von dem gebildeten Turpethum minerale befreite Lösung von $HgSO_4$ zugesetzt wurde. G. Meyer, Wied. Ann. **45**, 509 (1892).

Aus den Tabellen 1 und 2 erhellt, dass das durch Zusatz von $Hg(CNS)_2$ und $Hg_2(CNS)$ zu einer Lösung von $KCNS$ entstandene komplexe Salz einen geringeren Einfluss auf die Oberflächenspannung des Hg gegen diese Lösung ausübt, als die Hinzufügung von Hg_2SO_4 zu der Lösung eines Sulfates auf die Oberflächenspannung des Hg gegen diese Sulfatlösungen. In jeder dieser Lösungen ruft Zusatz einer gewissen Menge Hg_2SO_4 prozentisch dieselbe Verminderung der Oberflächenspannung hervor, wenn man von den kleinsten Werten absieht, deren Messung unter den Schwierigkeiten leidet, welche die Ausmessung der sehr in die Länge gezogenen Strahlfigur bereitet. In den untersuchten Sulfatlösungen lässt sich die Oberflächenspannung mit grosser Annäherung durch die Formel darstellen:

$$\alpha = 100 \frac{\log (1 - be^{-kc})}{\log (1 - b)},$$

wo c die Normalität in bezug auf Hg_2SO_4 bedeutet, $b = 0{\cdot}9925$, $k = 17{\cdot}0624$ ist. Die nach dieser Formel berechneten Werte sind in der letzten Kolumne der Tabelle 1 aufgeführt.

Einfluss des Metallgehaltes auf die Oberflächenspannung von *Hg* gegen Elektrolyte.

In Tabelle 3 sind die Werte der Oberflächenspannung von $HgZn$ gegen $ZnSO_4$-Lösung zusammengestellt.

Tabelle 3.

% Zn	α
0·000	100
0·089	95·1
0·494	92·5

Aus den Messungen geht hervor, dass durch Auflösung von Zn in Hg bis zu 0·494% die Oberflächenspannung des letzteren Metalles gegen eine $ZnSO_4$-Lösung vermindert wird, und dass die ersten Anteile Zn den grössten Einfluss ausüben. Ein andres Verhalten zeigen die Amalgame der Alkalimetalle, deren Oberflächenspannungen in Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

HgK/KOH		$HgK/KCNS$ 1-norm.	
HgK %	α	HgK %	α
0·00000	100	0·00000	100
0·00047	93·9	0·00051	100
0·00109	54·0	0·00078	99·2
0·00235	44·1	0·0018	46·4
0·0224	38·1	0·0034	49·2?

$HgNa / Na_2SO_4$ 1-norm.		$HgLi / LiCl$ 1-norm.	
HgNa %	α	*HgLi* %	α
0·00000	100	0·00000	100
0·00038	99·4	0·00033	41·6
0·00092	45·8	—	—
0·00106	44·5	—	—
0·00467	42·3	—	—

Sämtliche Alkalimetalle bewirken eine Verminderung der Oberflächenspannung, und zwar hängt die Verminderung von dem Metallgehalt in der Weise ab, dass bis zu einem Metallgehalt, der beim *K* und *Na* rund 0·0006% beträgt, beim *Li* aber niedriger zu liegen scheint, die Oberflächenspannung sich wenig ändert, dann aber bei weiterer Zunahme bis zu 0·001% eine sehr starke Abnahme erfährt, um bei weiterer Zunahme des Metallgehaltes langsam abzunehmen. Der starke Abfall der Oberflächenspannung setzt für alle untersuchten Amalgame bei einem Metallgehalt ein, welcher geringer ist als 0·001%. Die Beobachtungen an *HgK* und *HgNa* sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

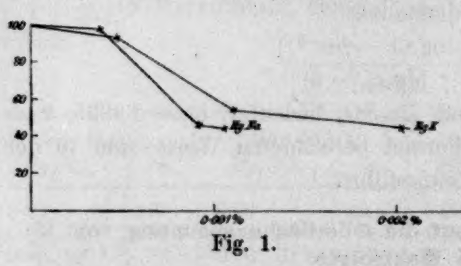


Fig. 1.

Beziehungen zwischen den beobachteten Oberflächenspannungen und der Oberflächenspannungskurve.

Wenn man in einer *Hg*-Salz enthaltenden Lösung von $ZnSO_4$ oder dem Salz eines Alkalimetalles eine *Hg*-Elektrode mit wachsenden elektromotorischen Kräften kathodisch polarisiert, so wird schliesslich, wenn ein dauernder Strom hindurchgeht, *HgZn* oder das Amalgam eines Alkalimetalles gebildet. Zu gleicher Zeit wird *Hg* an der Kathode abgeschieden und die Konzentration des *Hg*-Salzes vermindert. Wenn ein so konzentriertes *HgZn* gebildet ist, dass sich dieses elektromotorisch wie reines *Zn* verhält, so ist nicht alles *Hg*-Salz ausgefällt, sondern nach van 't Hoff[1]) kann man aus der elektromotorischen Kraft des Elementes $Zn\,ZnSO_4Hg_2SO_4Hg = 1{\cdot}457$ Volt das Verhältnis der Konzentrationen des $ZnSO_4$ zu der des Hg_2SO_4 angeben zu:

$$\frac{[Hg_2SO_4]}{[ZnSO_4]} = 10^{-50}.$$

[1]) Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 274, 1896.

Aus der Spannung des Elementes:

HgK_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4 KOH $HgK = 2{\cdot}40$ Volt
0·00185 %

kann man schätzen $\frac{[Hg_2SO_4]}{[K_2SO_4]} = 10^{-82}$.

Es wird also während des ganzen Vorganges der Polarisation einer *Hg*-Kathode in einer mit *Hg*-Salz gesättigten Lösung eines Metallsalzes Ausfällung von *Hg* und Bildung von Amalgam gleichzeitig geschehen und während des Vorganges muss dauernd die auf S. 317 angeführte Gleichgewichtsbedingung nach Nernst erfüllt sein:

$$\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{C_2}{c_2}}.$$

Im Anfange des Prozesses wird hauptsächlich *Hg* abgeschieden, am Ende fast nur Metall und zwischen diesen beiden Extremen findet ein kontinuierlicher Übergang statt, ohne dass bei derjenigen elektromotorischen Kraft, welche dem Maximum der Oberflächenspannung zugehört, ein sprungweiser Wechsel zwischen Abscheidung von *Hg*-Salz und Amalgambildung eintritt. Mit dieser Anschauung im Einklange sind Messungen der Polarisationskapazität von Krüger. Die in einer Lösung von 1-norm. $KCNS + {}^1/_{100}$-norm. $HgCNS$ bei verschiedenen kathodischen Polarisationen erhaltenen Werte sind auszugsweise in Tab. 5 zusammengestellt. Die erste Kolumne enthält die angelegte polarisierende Spannung, die zweite die Werte von C, die dritte die von $C\sqrt{m}$, welche den Wechselzahlen 250 und 125 zugehören.

Tabelle 5.

Polarisation	C		$C\sqrt{m}$		
	250	125	250	125	Wechselzahl
0·0	849·6	1163	33670	32600	
0·099	12·4	14·2	499	399	Durchmesser der Elektrode 2·5 mm
0·202	10·1	11·5	399	321	
0·418	4·72	5·14	187	144	
0·512	2·86	3·23	113·5	99·5	
0·532	Maximum der Oberflächenspannung				
0·627	2·65	3·16	105	88·5	
0·627	7·53	8·39	299	235	Durchmesser der Elektrode 4·5 mm
0·822	1·73	2·22	68·7	62·4	

Man sieht, dass beim Übergange von der Wechselzahl 250 auf 125 die Werte von C zunehmen, die von $C\sqrt{m}$ abnehmen und dass in diesem Verhalten beim Überschreiten der das Maximum der Ober-

flächenspannung hervorbringenden Polarisation mit 0·532 Volt keine plötzliche Änderung stattfindet. Das Maximum der Oberflächenspannung entsteht dadurch, dass die mit der Abnahme des Gehaltes an *Hg*-Salz verbundene Zunahme der Oberflächenspannung des Meniskus allmählich überkompensiert wird durch die vermindernde Wirkung der Amalgambildung. Für das mit $ZnSO_4$-Lösung gefüllte Kapillarelektrometer lässt sich nun zeigen, dass längs des absteigenden Astes der Oberflächenspannungskurve, welcher von den Polarisationen — 0·90 Volt (Maximum der Oberflächenspannung) bis — 1·30 Volt reicht, nicht lediglich Amalgambildung stattfindet, sondern dass auch gleichzeitig die Konzentration des *Hg*-Salzes geändert wird.

Lindeck mass die elektromotorischen Kräfte der Elemente $Hg \mid ZnSO_4 \mid HgZn$ für die verschiedensten Konzentrationen des *HgZn*. Aus seinen Beobachtungen kann man die Spannungen der in Tabelle 6 zusammengestellten Elemente ableiten, deren eine Elektrode aus *HgZn* 1·86 % besteht, während die andre jedesmal aus verdünnterem *HgZn* gebildet ist.

Tabelle 6.

% *Zn*	Volt beobachtet	Volt berechnet	*B — R*
0·467	0·017	0·017	0·000
0·064	0·043	0·042	+ 0·001
0·028	0·053	0·053	0·000
0·0014	0·093	0·090	+ 0·003
0·0010	0·107	0·094	+ 0·013
0·00020	0·147	0·114	+ 0·033
0·00020	0·157	0·118	+ 0·039

Die elektromotorische Kraft der Elemente von dem Typus:

$$\underset{\text{konz.}}{HgZn} \quad ZnSO_4 \quad \underset{\text{verd.}}{HgZn}$$

lässt sich aus den Konzentrationen berechnen. Bis zu Konzentrationen von 0·028 % *Zn* stimmen die berechneten elektromotorischen Kräfte mit den beobachteten überein, während für Amalgame mit geringerem *Zn*-Gehalt die beobachteten Spannungen stets grösser sind als die berechneten. Die Ursache ist, dass die verdünnten Amalgame das *Hg*-Salz nicht vollständig ausfällen, dass also das elektromotorische Verhalten solcher Elektroden nicht allein von dem *Zn*-Gehalt, sondern auch von der Konzentration des *Hg*-Salzes an der Elektrode bedingt ist. Der absteigende Ast der Oberflächenspannungskurve in einer mit Hg_2SO_4 gesättigten Lösung ist bis zur Spannung 1·30 Volt verfolgt. Die elektromotorische Kraft des Elementes:

Hg | $ZnSO_4$ gesättigt mit Hg_2SO_4	*Zn* | SO_4HgZn 0·00858 %

beträgt 1·391 Volt, so dass die Entstehung des absteigenden Astes der Bildung von Amalgamen zuzuschreiben ist, deren Konzentration unter 0·0085 % liegt, so dass deren elektromotorisches Verhalten durch das mit dem *Zn* im Gleichgewicht befindliche *Hg*-Salz mitbedingt ist. Der elektrolytische Prozess besteht also längs des absteigenden Astes in $ZnSO_4$-Lösung in Bildung von Amalgam und gleichzeitiger Konzentrationsänderung des *Hg*-Salzes.

Wie weit längs des absteigenden Astes in Lösungen von Alkalisalzen die Amalgambildung mit der Konzentrationsänderung des *Hg*-Salzes so verbunden ist, dass der Gehalt des Elektrolyten von *Hg*-Salz am Meniskus mitbedingend ist für das elektromotorische Verhalten der Elektrode, konnte nicht ermittelt werden, wohl aber liess sich zeigen, dass Elemente zusammengesetzt aus *Hg* und verdünntem *HgK* in der Lösung eines Alkalisalzes Spannungen besitzen, welche derjenigen polarisierenden Kraft gleich sind, die einer Quecksilberkathode die Oberflächenspannung verleiht, welche dem im Element benutzten Amalgam zukommt.

		Volt
HgK_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4	*KOH* $^1/_{10}$-norm. *Hg*	0·585
Maximum der Oberflächenspannung bei		0·924
HgK_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4	*KOH* $^1/_{10}$-norm. *HgK* % 0·000608	1·106
HgK_2SO_4 gesättigt mit Hg_2SO_4	*KOH* $^1/_{10}$-norm. *HgK* % 0·00185	2·400

Bei diesen Messungen traten die Amalgame als zusammenhängende Strahlen in die Lösung ein.

Eine weitere Zunahme des *K*-Gehaltes des Amalgams bewirkt nur eine geringe Veränderung in seinem elektromotorischen Verhalten; dagegen zeigen die erhaltenen Spannungen, dass die starke Änderung im elektromotorischen Verhalten des *HgK* bei denselben Konzentrationen auftritt, welche die Oberflächenspannung stark beeinflussen, so dass ein Parallelismus zwischen dem elektromotorischen und dem kapillaren Verhalten des *HgK* besteht.

Unmittelbar jenseits des Maximums der Oberflächenspannung haben wir danach mit Amalgamen zu tun, deren Konzentration nur wenige Zehntausendstel Prozent beträgt.

Aus dem beobachteten Einfluss, welchen die Zufügung von *Hg*-Salz auf die Oberflächenspannung des *Hg* ausübt, lassen sich einige Eigen-

schaften der Oberflächenspannungskurve erklären. Zufügung von Merkurosalz zum Elektrolyten bewirkt eine grosse Abnahme der Oberflächenspannung, während der Zusatz einer gleich grossen Menge komplexen *Hg*-Salzes einen geringen Einfluss ausübt. Man findet demgemäss, dass dem aufsteigenden Aste im ersteren Falle eine grosse, im zweiten Falle eine kleine Änderung der Oberflächenspannung entspricht, wie an den in $ZnSO_4$- oder K_2SO_4- und *KCNS*-Lösungen beobachteten Oberflächenspannungskurven ersichtlich ist.

In Lösungen, welche mit Merkurosulfat gesättigt sind, haben wir bei Polarisation mit geringen Spannungen Verminderung der Konzentration des *Hg*-Salzes und die Amalgambildung kann vernachlässigt werden. Es besitze die Lösung an der Kathode vor geschehener Polarisation mit der Spannung ε die Konzentration c_0, während derselben die Konzentration c, dann ist $\varepsilon = C \log \frac{c}{c_0}$.

Die Oberflächenspannung des *Hg* sei bzw. α_c und α:

$$\alpha_0 = 100 \frac{\log(1 - be^{-kc_0})}{\log(1 - b)}$$

$$\alpha = 100 \frac{\log(1 - be^{-kc})}{\log(1 - b)}$$

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{100}{\log(1 - b)} \log \frac{1 - be^{-kc}}{1 - be^{-kc_0}}.$$

Durch Reihenentwicklung findet man unter Beschränkung auf die ersten Glieder:

$$\frac{1 - be^{-kc}}{1 - be^{-kc_0}} = \frac{1 - b + bkc\,..}{1 - b + bkc_0\,..}.$$

Für grosse Werte von c, wie sie bei der Polarisation mit kleinen Spannungen vorkommen, kann man $1 - b$ (b ist nahe gleich 1) gegen bkc und bkc_0 vernachlässigen und erhält:

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{100}{\log(1 - b)} \log \frac{c}{c_0} = \frac{100}{C \log(1 - b)} . \varepsilon$$

oder die Oberflächenspannung hängt von der polarisierenden Kraft linear ab oder die Oberflächenspannungskurve ist in diesem Gebiete geradlinig. Mit grosser Annäherung wird nahezu derselbe geradlinige Anstieg der Oberflächenspannungskurve beobachtet in Lösungen von $ZnSO_4$, K_2SO_4, H_2SO_4, welche mit Hg_2SO_4 gesättigt sind. (Vgl. Fig. 2.) Der weitere Verlauf der Kurve hängt von dem Gleichgewicht zwischen dem Salz des Amalgam bildenden Metalles und dem *Hg*-Salz ab, welches

durch die Bedingungen $\sqrt[n_1]{\frac{C'_1}{c_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{C'_2}{c_2}}$ gegeben ist. Die in den Gleichungen vorkommenden Grössen sind nicht so weit bekannt, dass man über den Verlauf der Kurven Aussagen machen könnte. Am Ende des absteigenden Astes findet in der Hauptsache Amalgambildung statt. Ist der Einfluss des in dem *Hg* gelösten Metalles auf die Oberflächenspannung kleiner als der von der Konzentrationsänderung des

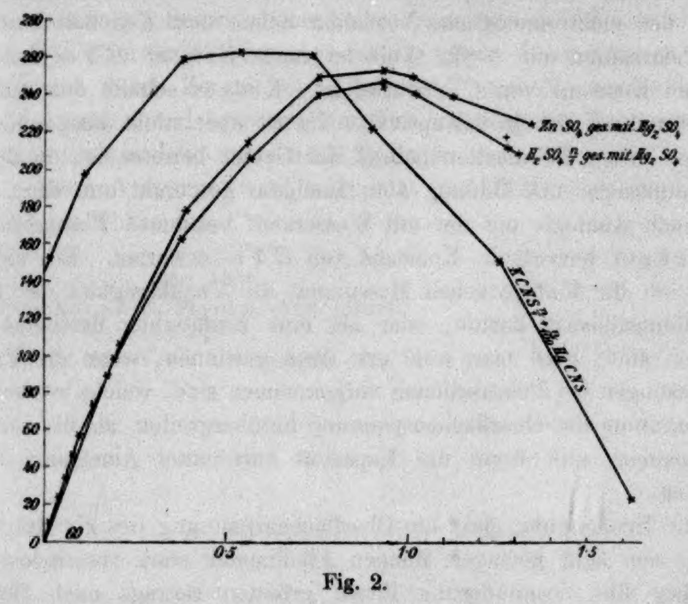


Fig. 2.

Hg-Salzes im Elektrolyten ausgeübte, so wird der absteigende Ast weniger gegen die Abszissenachse geneigt als der aufsteigende Ast und die ganze Kurve asymmetrisch sein, eine Erscheinung, die an der Oberflächenspannungskurve in einer mit Hg_2SO_4 gesättigten $ZnSO_4$-Lösung beobachtet wird.

Gegen die Amalgambildungstheorie jenseits des Maximums der Oberflächenspannung sprechen nach Krüger seine Messungen der Polarisationskapazität, welche ergeben haben, dass in einer Lösung von $^1/_{10}$-n. $KCNS + {}^1/_{100}$-n. $HgCNS$ bei Polarisation mit 0·627 Volt, welche die dem Maximum zugehörende 0·532 Volt um 0·085 Volt übertrifft, die Kapazität konstant ist, d. h. von der Schwingungszahl unabhängig. Ich habe die Konstanz in den mitgeteilten Beobachtungen, von denen Tab. 5 einen Auszug gibt, nicht so scharf erkennen können, dass ich diesem Schlusse beitreten möchte. Nach der Anschauung, dass der absteigende

Ast der Oberflächenspannungskurve durch Amalgambildung hervorgerufen wird, haben wir auf Grund der hier mitgeteilten Oberflächenspannungen des *HgK* in einem Punkte des absteigenden Astes, der sich nur um 0·085 Volt vom Maximum entfernt, mit einem Amalgam zu tun, dessen Konzentration auf wenige Zehntausendstel Prozent geschätzt werden kann. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass neben einem so verdünnten Amalgam noch *Hg*-Salz in merklicher Konzentration besteht und dass in diesem Gebiete die Konzentration des *Hg*-Salzes das elektromotorische Verhalten neben dem *K*-Gehalt bestimmt. Bei Polarisation mit 0·822 Volt ist nach Krüger $C'\sqrt{m}$ konstant, während Konstanz von C' erwartet ist. Krüger schiebt dies auf eine Überschreitung der Initialkapazität. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass bei dieser Polarisation bereits das Gebiet betreten ist, in dem in der Hauptsache nur Bildung von Amalgam geschieht und dann sollte man nach Analogie mit der mit Wasserstoff beladenen Platinelektrode, wie Krüger hervorhob, Konstanz von $C'\sqrt{m}$ erwarten. Ein sicheres Urteil, ob die Krügerschen Messungen die Unzulässigkeit der Amalgambildungstheorie dartun, oder als eine Bestätigung derselben aufzufassen sind, wird man wohl erst dann gewinnen, wenn die Kapazitätsmessungen bei Polarisationen vorgenommen sind, welche weiter über das Maximum der Oberflächenspannung hinübergreifen, als die bis jetzt vorliegenden, und wenn die Kapazität verdünnter Amalgame untersucht ist.

Die Erscheinung, dass die Oberflächenspannung des *Hg* durch Zufügung von sehr geringen Mengen Alkalimetall stark vermindert wird und dass die Verminderung ihrem grössten Betrage nach für alle Alkalimetalle während einer Konzentrationsänderung um schätzungsweise 0·0005 % erfolgt, erklärt auch die von Gouy aufgefundene Tatsache, dass die absteigenden Äste der Oberflächenspannungskurven, welche durch die „verschiedensten[1]) Amalgame“ hervorgebracht werden, „deren Konzentrationen noch dazu verschieden sein müssen“, durch eine Verschiebung parallel mit sich selbst zur Deckung gebracht werden. Der für alle Amalgame der Alkalimetalle sich in demselben Konzentrationsintervall vollziehende Abfall der Oberflächenspannung wird bewirken, dass die absteigenden Äste der Oberflächenspannungskurven in Lösungen von Salzen der verschiedensten Alkalimetalle dieselbe starke Neigung gegen die Abszissenachse haben. Die Gestalt der aufsteigenden Äste hängt dagegen von der Wirkung des in der Lösung gebildeten *Hg*-Salzes auf die Oberflächenspannung des *Hg* ab.

---

[1]) Krüger, Göttinger Nachrichten 1904, S. 40.

Resultate.

1. Die Veränderung der Oberflächenspannung des *Hg* gegen Lösungen von Sulfaten durch Zusatz von Hg_2SO_4 lässt sich mit grosser Annäherung darstellen durch die Gleichung:

$$\alpha = 100 \frac{\log (1 - b e^{-kc})}{\log (1 - b)},$$

wo c die Normalität in bezug auf das *Hg*-Salz bedeutet und die dem Werte $c = 0$ zukommende Oberflächenspannung = 100 gesetzt ist.

2. Die Oberflächenspannung des *Hg* gegen Lösungen von Alkalisalzen wird durch Zusatz von Alkalimetall zum *Hg* vermindert und zwar geschieht der Hauptbetrag der Verminderung bei Konzentrationen des Amalgams, welche unter 0·001 % liegen.

3. Diese Vorgänge werden benutzt zur Erklärung der kapillarelektrischen Phänomene.

März 1909.

Freiburg i. B., Physikal.-chem. Institut.

Über zwei neue komplexe Säuren.

Von

A. Miolati.

In einer früheren Abhandlung über die Konstitution der komplexen Säuren[1]) bin ich zu der Ansicht gelangt, dass diese sehr interessanten Verbindungen als Derivate von Säuren des Typus $(MO_6)H_n$ aufgefasst werden können, in welchen ein Teil oder sämtliche koordinierten Sauerstoffionen durch die zweiwertigen Anionen $(Mo_2O_7)''$ oder $(W_2O_7)''$ ersetzt sind.

Die Säuren von Typus MO_6H_n sind sehr wenig zahlreich und die wenigen bekannten zeigen, dass nicht alle ihrer Wasserstoffatome elektrolytisch abdissociiert sind, sondern sie bleiben zum Teil mit dem Anion vereinigt und werden durch starke Kationen nicht substituiert. Die Überjodsäure bietet in dieser Beziehung ein schönes Beispiel. Sie verhält sich gewöhnlich als zweiwertig, ihre Alkalisalze, die mehr als zwei Metallatome enthalten, werden durch Wasser hydrolysiert. Nur in unlöslichen Salzen mit schwach elektroaffinen Kationen erscheint die maximale Wertigkeit der Säure Ag_5JO_6, $Hg_5(JO_6)_2$, $Cu_5(JO_6)_2$ usw.

In Anlehnung an meine früheren Versuche über die chlorierten Platinsäuren[2]) habe ich die Meinung ausgesprochen, dass diese nicht abdissociierten Wasserstoffatome in Form von Hydroxylen in den Anionen enthalten sein könnten. Die Versuche hatten in der Tat ergeben, dass der Platinsäure (und den analogen Zinn- und Bleisäuren) die Formel $[Pt(OH)_6]H_2$ entspricht.

Der Ersatz des Sauerstoffes in diesen hydroxylhaltigen Säuren durch die Reste $(Mo_2O_7)''$ oder $(W_2O_7)''$ führt zwar einerseits eine grössere Unbeständigkeit der resultierenden komplexen Verbindungen mit sich, bedingt aber anderseits eine Erhöhung der Säurecharaktere. In der Tat, während beispielsweise die Überjodsäure keine gegen Wasser beständigen pentabasischen Salze der Alkalien zu geben vermag, werden diese mit Leichtigkeit von den entsprechenden Molybdo- und Wolframsäureverbindungen gebildet:

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 417—456 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 445 (1900); **26**, 209 (1901); **33**, 251 (1903).

$$5K_2O.J_2O_7.12MoO_3.xH_2O,$$
$$5Na_2O.J_2O_3.12WO_3.16H_2O.$$

Ich sprach somit die Ansicht aus, dass die Bildung der komplexen Säuren auch als eine Einlagerung von Anhydridsäuremolekeln zwischen Sauerstoff und Wasserstoff der an dem Zentralatom gebundenen Hydroxyle aufgefasst werden könnte, wodurch die Wasserstoffatome der Hydroxyle in die äussere Sphäre geschoben und infolgedessen sauerer und leichter ersetzbar werden.

$$\left\{J^{O_3}_{(OH)_3}\right\}X_2, \qquad \left\{J^{O_3}_{(Mo_2O_7)^3}\right\}X_5,$$
$$\{Pt(OH)_6\}\ X_2, \qquad \{Pt(Mo_2O_7)_6\}\ X_8.$$

Unter den Säuren des Typus MO_6H_n befindet sich auch die Tellursäure, welche unter andern auch die Salze $Na_4H_2TeO_6$, $Li_4H_2TeO_6$ und Ag_6TeO_6 liefert. Dieser Umstand und die Schwäche der Säure selbst liessen es mir wahrscheinlich erscheinen, dass man komplexe Molybdänsäureverbindung erhalten könnte. Von solchen Verbindungen sind bis jetzt noch keine bekannt, möglicherweise weil die Gleichheit der Oxydationsstufe der Tellur- und der Molybdänsäure für eine Vereinigung derselben manchem wenig günstig erschien.

Die Bildung von molybdotellursauren Salzen erfolgt dagegen sehr leicht, wie ich festgestellt habe.

Kaliummolybdotellurat.

Kocht man eine Lösung von Kaliumtellurat und Kaliummolybdat und fügt allmählich Salpetersäure hinzu, so fällt keine Molybdänsäure aus, sondern was sich abscheidet, löst sich schnell wieder auf. Die Menge der Salpetersäure soll so bemessen sein, dass die Lösung nicht sehr stark sauer wird. Übrigens kann man auch von Tellursäure und gelbem Molybdänsäurehydrat ausgehen. Beim Kochen wird die Lösung stark sauer, man fügt Kaliumhydrat und Kaliumnitrat hinzu, so dass die Lösung immer deutlich sauer bleibt. Aus den in einer oder in anderer Weise erhaltenen filtrierten Lösungen scheiden sich beim Erkalten stark glänzende, körnige Kristalle ab, welche behufs Reinigung aus heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert werden.

Die Analyse der lufttrockenen Kristalle hat gezeigt, dass dieselben ein Kaliummolybdotellurat darstellen. Um das Salz zu analysieren, kann man wie folgt verfahren. Durch einen Strom von schwefliger Säure wird aus der sehr schwach salzsauren Lösung das Tellur gefällt, welches in einem Gooch-Tigel gesammelt und bei 105° getrocknet wird.

In dem klaren braunen Filtrat kann man nach den bekannten Methoden das Molybdän als Sulfid fällen, welches dann in MoO_3 überführt und als solches gewogen wird. Behufs Bestimmung des Kaliums behandelt man in der Wärme die Salzlösung mit überschüssigem, schwachbasischem Mercuronitrat (wahrscheinlich kann man auch Bleicarbonat anwenden). Nach dem Erkalten filtriert man, entfernt aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff ein wenig darin enthaltenes Quecksilber, und bestimmt endlich in der so erhaltenen Lösung das Kalium als Chloroplatinat.

Die erhaltenen Resultate sind hier gesammelt.

I. 1·3998 g Salz gaben 0·1245 g Tellur und 0·8354 g MoO_3.

II. 1·7404 g Salz verloren nach 18stündigem Erhitzen auf etwa 180° 0·1914 g Wasser und gaben dann 0·1550 g Tellur und 1·0510 g MoO_3.

III. 1·6376 g Salz gaben 1·4147 g Kaliumchloroplatinat.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$Te_2O_{11}K_{10}.12MoO_3.18H_2O$
Te	8·87	8·90	—	8·87
MoO_3	59·68	60·39	—	60·10
H_2O	—	11·15	—	11·28
K	—	—	13·85	13·62

Ob das Salz wirklich der oben angegebenen Formel entspricht oder einer einfacheren, etwa $TeO_6HK_5 . 6MoO_3 . 8H_2O$, möchte ich vorderhand dahingestellt sein lassen. Die neue Verbindung wurde noch nicht genau untersucht, was noch geschehen wird. Ihre Lösung gibt mit Baryum und Silbernitrat Fällungen, die wahrscheinlich die entsprechenden Baryum- bezw. Silbersalze darstellen werden. Ein sehr schwer lösliches Baryumsalz kann man auch direkt ungefähr wie das Kaliumsalz erhalten.

Molybdän- und Tellursäure verbinden sich wahrscheinlich auch in andern Verhältnissen. Ich habe eine Lösung von Tellursäure mit überschüssigem Baryummolybdat erhitzt und allmählich mit der nötigen Menge H_2SO_4 versetzt, um das ganze Baryum auszufällen. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die Lösung filtriert, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch es gelb wird, und dann mehrmals mit alkoholfreiem Äther extrahiert. Durch Verdunsten der ätherischen Extrakte erhält man weisse, äusserst zerfliessliche Kristalle, die durch warmes Wasser unter Abscheidung von Molybdänsäure zersetzt werden. In kaltem Wasser lösen sie sich ziemlich klar auf; beim Verdunsten über Schwefelsäure trübt sich die vorher filtrierte Lösung von neuem schwach, wahrscheinlich unter Abscheidung von MoO_3. Aus der sirup-

dicken Lösung konnte ich bis jetzt noch keine reine Verbindung erhalten.

Die chemische und physikalische Untersuchung der komplexen Molybdotellursäureverbindungen werden fortgesetzt.

Über Molybdoformiate.

Die Untersuchungen von Rosenheim, Grossmann, Itzig und andern haben gezeigt, dass die Molybdän- und Wolframsäure sich auch mit organischen Oxysäuren, die Äpfelsäure und Weinsäure, und mit der Oxalsäure zu verbinden vermögen.

Solche Verbindungen bieten ein sehr grosses Interesse, da sie Überbrückungen zwischen anorganischer und organischer Chemie darstellen. Für die zukünftige Theorie der chemischen Verbindungen ist es von grossem Interesse, die Anzahl dieser Zwischenkörper zu vermehren, da vorderhand die Konstitution der anorganischen Verbindungen einerseits und die organischen anderseits auf Grund von ganz verschiedenen Prinzipien interpretiert wird.

Zu den organischen Verbindungen, welche am nächsten den anorganischen stehen, gehört die Ameisensäure. Sie erscheint als niederes Homologon der Essigsäure, erinnert aber in ihrem Verhalten an die Aldehyde, und steht in einer engen Beziehung zu Kohlenoxyd. Besonders das aldehydähnliche Verhalten der Ameisensäure hat mich veranlasst zu prüfen, ob sie mit Molybdänsäure komplexe Verbindungen zu geben imstande war. Wenn man das Verhalten der Aldehyde unbefangen betrachtet, so findet man, dass sie sich der schwefligen Säure gegenüber wie manche schwache anorganische Säuren gegen Molybdän- und Wolframsäure verhalten. Die Tatsache, dass der Formaldehyd schwach sauere Eigenschaften besitzt, deutet darauf hin, dass auch für die andern analogen Aldehyde dasselbe gilt. Durch Vereinigung mit schwefliger Säure werden die Säureeigenschaften erhöht und hervorgehoben, so dass die Salze beständig werden. Die in bezug auf die Ameisensäure gemachte Vermutung hat sich vollkommen bestätigt.

Ameisensäure verbindet sich sehr leicht mit Molybdaten. Säuert man eine kalt gesättigte Lösung von gewöhnlichem Ammoniummolybdat mit Ameisensäure an und erwärmt ganz kurz, so scheiden sich beim Erkalten feine, körnige, weisse Kristalle ab. Diese wurden von der Luftpumpe abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysiert.

Man kann sie nicht aus warmem Wasser umkristallisieren, da man sonst nur Ammoniummolybdat erhält. Die so erhaltenen Kristalle stellen

das Ammoniumsalz einer Molybdoameisensäure dar. In ganz analoger Weise entsteht aus Kaliummolybdat und Ameisensäure das Kaliumsalz. Eine heisse Lösung von Kaliummolybdat wird beim Ansäuern mit Ameisensäure gelblich und scheidet bald noch in der Wärme kleine weisse Kristalle ab. Diese wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Auch dieses Kaliumsalz lässt sich nicht aus heissem Wasser umkristallisieren, es zersetzt sich unter Molybdänsäureabscheidung.

Analyse des Ammoniumsalzes.

1. 1·3509 g Salz hinterliessen beim Glühen 1·0898 g Rückstand
2. 1·4358 „ „ „ „ „ 1·1646 „ „
3. 0·5102 „ „ „ „ „ 0·4124 „ „
4. 0·5760 „ „ „ „ „ 0·4666 „ „
5. 0·3785 „ „ wurden in Natronlauge gelöst, die Lösung erwärmt und mit $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ nach Lieben titriert. Es wurden 17·28 ccm Permanganatlösung verbraucht, welche 0·02385 g $HCOOH$ entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $HC\genfrac{}{}{0pt}{}{(Mo_2O_7NH_4)_3}{OH} . 2\,H_2O$
MoO_3	80·67 — 81·11 — 80·83 — 81·01	80·11
$HCOOH$	6·30	6·46

Analyse des Kaliumsalzes.

2·2186 g Salz gaben 2·0300 g Rückstand.

Gefunden	Berechnet für $HC\genfrac{}{}{0pt}{}{(Mo_2O_7K)_3}{OH} . H_2O$
Rückstand: 91·50	$K_2O . 4\,MoO_3$ = 91·28.

Die komplexen Verbindungen, welche aus Molybdän- und Ameisensäure entstehen, sind sehr interessant, sie enthalten vier MoO_3-Molekeln auf einen Ameisensäurerest; während die Molybdooxalate nur zwei MoO_3 auf einen Oxalatrest enthalten. Die analysierten Verbindungen erscheinen als Derivate der Orthoameisensäure $HC(OH)_3$, welche als Ester bekannt ist.

Ich behalte mir vor, die genauere Untersuchung dieser und analoger Verbindungen auszuführen. Es mag schon jetzt erwähnt werden, dass ich wahrscheinlich auch mit Form- und mit Acetaldehyd komplexe Molybdänsäureverbindungen erhalten habe, welche aber später beschrieben werden sollen.

Torino, Regio Politecnico, März 1909.

The conductivity and ionization of salts, acids, and bases in aqueous solutions at high temperatures.

By

A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper und G. W. Eastman.

(With 2 figures in text.)

Outline of the investigation.

In the first paper published four years ago by A. A. Noyes and W. D. Coolidge[1]) an apparatus and method were described by which accurate measurements of the electrical conductance of aqueous solutions can be made at temperatures up to 306°, and results with solutions of potassium and sodium chloride were presented. Some of the conductance measurements on the salts studied in that investigation have since been repeated with a new bomb and a different set of measuring instruments as an independent check on the accuracy of the results. New measurements have also been made on solutions of the following substances of various types: 1. di-ionic salts: silver nitrate, sodium acetate, and magnesium sulphate; 2. tri-ionic salts: potassium sulphate and barium nitrate; 3. acids: hydrochloric, nitric, sulphuric, phosphoric, and acetic acids; 4. bases: barium hydroxyde. These measurements have been made at various temperatures intermediate between 18 and 306°, with solutions whose concentration varied between 0·1 and 0·0005 equivalent per liter. The main features of the apparatus and procedure and the final results of this investigation are to be here described. For a fuller description of it giving the experimental details and the original data the reader is referred to Publication No. 63 of the Carnegie Institution of Washington, of a portion of which this paper is an abstract[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 323—378 (1903).

[2]) This publication will be furnished upon application to the Carnegie Institution at a charge of $ 2.50 per copy.

2. Description of the apparatus and method of procedure.

The apparatus used was similar to that described in the first paper[1]). Many improvements have, however, since been made; but of these only the essential ones will be spoken of here.

The conductivity vessel or bomb. The bombs were lined with platinum when the measurements on salts up to 218° were made; but for those at the higher temperatures gold was flowed over the sides of the lining and the bottom replaced entirely by gold. The latter lining was used at all temperatures with the acids and bases. Three types of electrodes were used, a flat platinum-iridium electrode within a cylindrical quartz cup, a flat platinum-iridium electrode within a cylindrical fused silica cup, and a cylindrical platinum-iridium electrode on a quartz cylinder.

Conductivity measuring apparatus. The conductivity was measured with a slide-wire bridge of the roller type described by Kohlrausch and Holborn. Induction coils of the ordinary form were used in all except a few cases where a Nernst string interrupter was found necessary to reduce the effect of ejection of material from the electrodes.

Thermometers. Three different styles of thermometers were used. Goetze thermometers, reading directly to tenths of a degree, were used at all temperatures below 100°; and at 128° and 156° with the bases and acids. Beckmann thermometers were used at 100° and then calibrated immediately after each measurement by heating in steam in a Regnault apparatus. Alverquiat 360° thermometers were used at all other temperatures.

Heaters. The heaters used in the measurements upon the salt solutions were similar to those previously described. However, for the measurements of the salt solutions at the higher temperatures and the acid solutions at all temperatures the bomb was mounted in a rotating carriage as shown in fig. 1. A liquid xylene bath was employed at 18° and 100°, a brombenzene vapor bath at 156° and a naphthalene vapor bath at 218°; except that with the acid solutions, a liquid bath of pseudocumene was used at all temperatures up to and including 156°.

Method of procedure. The procedure in the conductivity measurements was essentially the same as that pursued in the previous investigation. The bomb was ordinarily rinsed thoroughly with the solution about to be used; but when a specific-volume measurement

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 325—331 (1903).

was to be combined with the conductivity measurements, the bomb was rinsed twice with alcohol and then with ether, and finally a weighed quantity of solution added. The solution was not in any case boiled to expel the air; but, before heating, the air pressure was reduced to that of 3 to 5 cm of mercury.

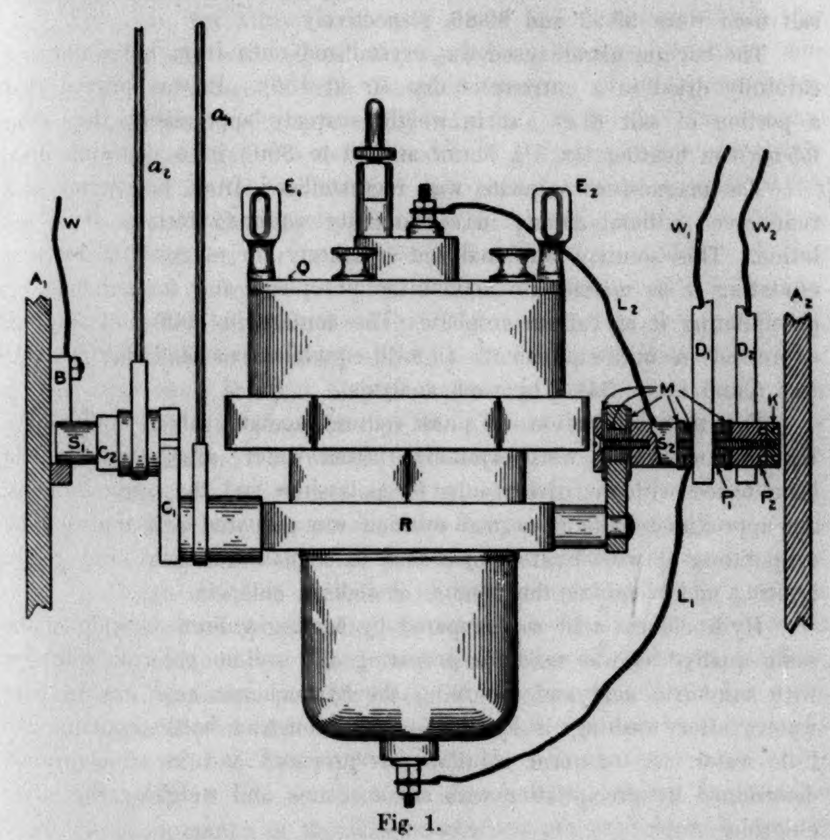


Fig. 1.

3. Preparation of the substances and solutions.

The water used throughout this investigation was prepared by redistilling ordinary distilled water, to which alkaline permanganate solution was added, from a steam-jacketed copper still with a tin condenser. The first quarter of the distillate was rejected, and the following portions were condensed hot. Its specific conductance never exceeded $1{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$.

The sodium and potassium chlorides were purified by precipitation with hydrochloric acid, the latter being recrystallized from hot water. The salt was finally dried and ignited.

The potassium sulphate was purified by repeated crystallization from hot water; it was then dried and ignited.

The silver nitrate was recrystallized once from warm water and carefully dried in a current of dry air at 140°. The calculated percentages of silver nitrate determined by analysis for the two lots of salt used were 99·92 and 99·86, respectively.

The barium nitrate used was crystallized once from hot water and carefully dried in a current of dry air at 130°. It was proved that a portion of salt (3 g) lost in weight scarcely appreciably (less than 0·5 mg) on heating for $3^1/_2$ hours at 280 to 300° in a platinum dish.

The magnesium sulphate was recrystallized from hot water and redissolved without drying in conductivity water to form a stock solution. This solution was analyzed separately for magnesium by precipitating it as magnesium ammonium phosphate and for sulphate by precipitating it as barium sulphate. The content in 1000 g of solution expressed in milli-equivalents (1 milli-equivalent = 60·21 mg $MgSO_4$) was found to be 344·9 by each analysis.

For the preparation of pure sodium acetate, about 500 g of a Kahlbaum sample were crystallized from water, after the salt had been tested with negative results for potassium and the common acids. An approximately tenth-normal solution was prepared and analyzed by evaporating it with hydrochloric acid in a platinum dish, and gently igniting and weighing the residue of sodium chloride.

Hydrochloric acid was prepared by heating sodium chloride of the same quality as was used for preparing the sodium chloride solutions with sulphuric acid and absorbing the hydrochloric acid gas in pure water, after washing it by passing it through a bottle containing a little water. A 0·1-norm. solution was prepared and its concentration determined by precipitating with silver nitrate and weighing the silver chloride.

The sodium hydroxide solution was prepared by mixing two solutions of sodium sulphate and barium hydroxide. After the precipitate had settled, the solution was forced over into a clean dry bottle. Throughout these operations and in the subsequent use of the solution any air that was admitted to the bottle had to bubble through potash solution and soda-lime tubes. The final solution contained less than 0·1 per cent of barium sulphate (expressed in equivalents and referred to the sodium hydroxide present). It was standardized by weight using phenolphthalein as an indicator against a pure hydrochloric acid solution whose content had been determined by precipitation with silver nitrate.

The stock sulphuric acid solution used for all the measurements was a fifth-normal one prepared by diluting with conductivity water a sample of the "strictly chemically pure sulphuric acid" furnished by Baker and Adamson. The concentrated acid (usually 10 ccm portions) was tested for arsenic with hydrogen sulphide, for nitric acid with diphenylamine, for nitrous acid with starch and potassium iodide, for hydrochloric acid with silver nitrate, for selenium with ferrous sulphate, and for ammonia with Nessler solution. None of these impurities was present in appreciable quantity, if at all. The concentration of the solution was determined both by precipitating and weighing the acid as $BaSO_4$, by titration with phenolphthalein as an indicator against a standardized hydrochloric acid solution, and by boiling a slight excess of the stock sulphuric acid with a known weight of pure ignited sodium carbonate and then titrating the excess with 0·01-norm. potassium hydroxide with the help of phenolphthalein as an indicator.

We are indebted to Mr. G. A. Abbott for the preparation and analysis of the stock solution of phosphoric acid which was used. This sample of acid was prepared by Mr. Abbott by direct oxidation of yellow phosphorus. The method is summarized as follows: carefully selected clean pieces were heated in a retort with nitric acid (sp. gr. 1.20). After the phosphorus had disappeared the contents of the retort were evaporated in small portions, with addition of enough nitric acid to insure complete oxidation of any phosphorous acid, until the white fumes of metophosphoric acid appeared. The cooled residue was taken up in conductivity water and saturated with hydrogen sulphide, in order to precipitate possible traces of arsenic or platinum. The meta- and pyrophosphoric acids in the solution thus obtained were converted to the ortho acid by boiling in a platinum dish for three hours. That the conversion in this solution was complete was shown by the fact that the conductance of the diluter solutions prepared from it was not changed by heating to 156°. The solution was standardized by precipitating with magnesium ammonium chloride, igniting and weighing the magnesium pyrophosphate.

The nitric acid solution was made by diluting a portion of "C. P. nitric acid", of specific gravity 1·42, taken from a newly-opened carboy, with half as much water, bubbling through it for one day a current of carefully purified air, so as to remove nitrous acid, and finally diluting with enough conductivity water to give a very nearly 0·1-norm. solution. The stronger solution was tested for nitrous, sulphuric and hydrochloric acids, for ammonium salts (with Nessler reagent), and for

non-volatile residue. None of these impurities were present in quantity as large as 0·01 per cent of the nitric acid present. The acid was standardized by comparison with the sulphuric acid solution just described through a 0·1-norm. sodium hydroxide solution, and also directly against sodium carbonate.

The barium hydroxide used for preparing the stock solution of this substance was purified by twice crystallizing from hot water in porcelain vessels a "chemically pure" preparation of Merck's. The crystals so obtained were dissolved in hot conductivity water, the solution filtered immediately out of contact with ordinary air, the filtrate allowed to run into about three liters of water of specific conductance $0{\cdot}6\,.\,10^{-6}$. After standing for 24 hours, this solution, from which crystals separated on cooling, was forced over into a second bottle containing enough more conductivity water to dilute it to about 0·2-norm. The final solution was perfectly clear and remained so. This solution was tested for chloride, and the original substance was tested for nitrate, with negative results. That it contained no important quantity of non-volatile impurities was shown by precipitating the barium by running the solution into an excess of the stock sulphuric acid solution, allowing it to stand, filtering, and evaporating the filtrate first in a porcelain beaker and finally in a weighed platinum dish. The residue so obtained from 100 ccm of the cold-saturated barium hydroxide solution weighed 5·6 mg, of which only one milligram was shown to be silica by treatment with hydrofluoric acid. Some of the remainder was doubtless unprecipitated barium sulphate; but even if the whole of it had been an impurity in the barium hydroxide, it would not amount to more than 0·1 per cent.

The solutions used for the measurements, in the case of all these substances, were made up by weighing out the dry salt, or the stock solution, transferring to a graduated flask, and adding conductivity water enough to bring the solution to the graduation mark at some known temperature between 15 and 25°. The concentration of the salt was then calculated over to 4° on the assumption that the solution had the same expansion-coefficient as pure water.

4. Standardization and corrections.

Thermometers. The thermometers used at temperatures up to 156° were standardized by comparison with the Baudin standards of this laboratory, which are certified by the Bureau of Standards of the United States. The thermometers used at the higher temperatures were

calibrated for irregularities of bore and at the fixed points 0, 100, 218 and 306°. The values adopted for the boiling-points of naphthalene and benzophenone on the hydrogen-gas scale were those recently obtained by Jaquerod and Wassmer[1]). These latter thermometers were repeatedly checked in the calibrating-baths.

Slide-wire bridge and resistance coils. The slide wire was calibrated by the method of Strouhal and Barus. The resistance coils were calibrated by comparison with the standard resistances of this Institute, certified by the Bureau of Standards of the United States.

Conductance-capacity. The conductance-capacity or so-called "cell-constant" of the bomb was determined by measuring the actual conductance at 18° of known solutions of potassium and sodium chlorides. It was then computed using the standard values of their specific conductance determined by Kohlrausch and Maltby. The conductance-capacity at the higher temperatures was then computed from that at 18° by means of experimentally determined data upon the effect of a change in the dimensions of the electrode, cup, and bomb; the latter change being computed from the linear expansion-coefficients of the materials used. The conductance-capacity was frequently re-determined and any small change occurring between successive determinations was apportioned among the intervening conductivity measurements.

Conductance of water. The actual conductance of water was subtracted from the actual conductance of the solutions of all salts and bases; but no correction was made in the case of the acid solutions.

Concentration of the solute. The concentration of the solute at 18° was computed on the basis of the international atomic weights for 1905, the observed weights being corrected for the buoyancy of the air. The concentration at higher temperatures was computed on the assumption that the difference between the specific volume of the solution and that of water was directly proportional to the concentration of the solute. When necessary, the concentration was corrected for the change due to the volatilization of the solvent by means of experimentally determined data. It was proved experimentally that the volatilization of the solute was inappreciable, except in the case of hydrochloric acid at 260° where a small correction was made.

5. The results of the specific-volume determinations.

The values of the ratio of the specific volume at various temperatures to that at 4° are given in table 1, each result being the mean

[1]) Journ. Chim. Physic. 2, 72 (1904).

of several determinations. For comparison, the values previously obtained by Noyes and Coolidge for a 2 milli-normal solution of sodium chloride, which values are substantially identical with those of pure water, are given in the table in parentheses.

Table 1.

Ratio of specific volume at various temperatures to that at 4°.

Salt	Concentration at 4°	Specific volume ratio		
		156°	218°	306°
NaCl	2	—	(1·187)	(1·437)
	10	—	1·184	—
	100	—	—	1·423
KCl	10	—	1·184	—
	100	—	1·182	1·422
$AgNO_3$	25	1·096	1·185	—
	50	—	—	1·425
	100	1·095	1·182	—
K_2SO_4	50	—	1·184	1·429
	100	1·095	1·180	1·424
$Ba(NO_3)_2$	50	—	—	1·427
	100	1·096	1·182	—
$MgSO_4$	100	1·094	1·181	—

A comparison of values for the different 50 milli-normal solutions shows that these all expand considerably less than water itself, the ratio being 1·425—1·429 instead of 1·437 at 306°. Up to 218° the expansion of even the 100 milli-normal solutions of all the different salts are substantially equal (ratio 1·180—1·182); but at 306° the ratios for silver nitrate and barium nitrate, the salts of the metals with high atomic weights, are somewhat smaller than those for the other three salts, being 1·426 instead of 1·429 at 50 milli-normal.

6. Separate values of the equivalent conductance.

The exquivalent or formular conductances of the separate solutions which were actually measured at slightly varying temperatures, have been corrected to uniform temperatures by means of temperature-coefficients obtained graphically. The so-corrected values corresponding to all the separate measurements are given in tables 2—15.

The concentration is expressed in milli-equivalents per liter at 4°. In the columns headed "Initial" are given the equivalent conductances obtained from the measurement at the temperature in question before going to the higher temperatures: while in the columns headed "Final" are given the equivalent conductances obtained after returning to the temperature in question from the higher ones. From a comparison of

the separate initial values at any temperature and concentration the degree of agreement of determinations made at different times, and often with different solutions, will be seen. A comparison of the initial and final values in the separate experiments shows the contamination that resulted from the heating.

Table 2.

Equivalent conductance of sodium chloride.

Measurements of A. C. Melcher.

Date	Concentration at 4°	18°		100°	218°	281°	306°
		Initial	Final				
1905							
Mar. 25	2·000	105·71	106·22	—	—	—	972
Nov. 13	2·006	105·5	105·5	349·3	—	—	—
1904							
Mar. 31	10·013	102·02	102·01	—	691·3	—	—
July 1	10·020	101·96	102·12	—	688·4	—	—
Mean	10·017	101·99	102·07	—	689·9	—	—
1905							
Mar. 15	10·027	101·91	101·89	—	—	830·0	879·8
Mar. 17	10·009	101·96	102·86	—	—	836·7	886·8
Mar. 21	10·021	101·93	103·07	—	—	835·1	884·0
Mar. 23	10·015	101·94	102·14	—	—	835·2	883·4
Mar. 29	9·974	102·02	102·07	—	—	836·3	885·4
Apr. 23	10·017	101·94	101·98	—	—	837·2	887·2
Mean	10·010	101·95	102·33	—	—	835·1	884·5
1904							
Apr. 1	100·13	91·14	92·18	—	588·0	—	—
1905							
Sept. 26	100·13	92·08	92·22	—	—	678·7	694·4
Oct. 1	100·17	92·08	92·34	—	—	678·7	693·5
Mean	100·15	92·08	92·28	—	156°	678·7	694·0
Nov. 28	100·02	91·94	92·01	296·8	445·5	—	—

Measurements of H. C. Cooper.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final.	
1904								
Jan. 4	0·5003	107·34	107·30	355·7	356·1	546·6	546·7	742·6
Jan. 5	0·5003	107·65	113·10	356·2	369·8	*550·4	565·0	*752·0 *)
Jan. 8	0·5002	107·61	108·17	355·4	357·1	545·8	546·4	739·4
Jan. 9	0·5002	*107·46	—	—	—	—	—	737·3
Mean	0·5002	107·53	—	355·8	—	546·2	—	739·8

* etc. see pg. 349.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
1903								
Nov. 28	2·0009	105·31	—	—	—	—	—	731·3
Dec. 17	2·0009	105·66	106·05	349·5	351·1	536·0	537·0	725·4
Dec. 18	2·0009	105·41	106·43	349·7	352·0	536·4	538·9	727·9
Mean	2·0009	105·46	—	349·6	—	536·2	—	728·2
Nov. 17	10·013	101·88	*102·47	335·9	336·4	512·7	513·1	688·7
Nov. 19	10·013	101·77	—	335·4	—	—	—	—
Nov. 20	10·013	101·81	—	—	—	—	—	—
Nov. 23	10·013	101·89	102·11	336·1	—	*516·6	512·7	688·8
Jan. 20	10·009	102·09	102·03	335·6	336·4	512·1	511·9	688.2
Mean	10·012	101·94		336·0		512·5		688·6

Table 3.

Equivalent conductance of potassium chloride.

Measurements of A. C. Melcher.

Date	Concentration at 4°	18°		218°	281°	306°
		Initial	Final			
1904						
Mar. 25	10·015	122·38	122·68	746·8	—	—
1905						
Mar. 13	10·021	122·40	—	—	—	935·4
Mar. 14	10·021	122·40	122·41	—	889·8	—
Apr. 24	10·008	122·45	122·51	—	887·6	935·6
Mean	10·016	122·42	122·46	—	888·7	935·5
1904						
Mar. 28	100·13	111·98	112·18	637·7	—	—
1905						
Sept. 27	100·12	111·97	—	—	—	—
Oct. 2	100·20	111·97	112·20	—	724·5	736·2
Oct. 9	100·17	112·03	—	—	—	—
Oct. 27	100·04	112·03	112·35	—	729·4	—
Mean	100·13	112·00	112·27	—	727·0	736·2

Measurements of G. W. Eastman.

Date	Concentration at 4°	18°		25°	50°	75°	100°	128°	140°	156°
		Initial	Final							
1905										
Nov. 18	2·002	126·4	126·2	146·4	—	—	393·3	—	534·2	589·1
Nov. 21	9·996	122·4	122·5	141·5	215·3	295·4	377·7	471·8	—	563·0
Nov. 20	19·992	120·1	120·1	138·8	210·4	—	368·3	—	—	—
Nov. 25	100·01	112·0	112·0	129·0	194·7	265·1	336·7	417·1	449·7	492·8

Table 4.

Equivalent conductance of silver nitrate.

Measurements of A. C. Melcher.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°	281°	306°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final			
1904										
Feb. 16	1·999	112·02	113·35	351·7	353·5	533·0	536·3	722·0	—	—
Feb. 17	1·999	112·14	112·89	352·1	353·9	533·9	534·7	720·6	—	—
June 27	2·002	112·25	113·18	350·7	353·5	534·0	536·0	729·6	—	—
Mean	2·000	112·14	113·14	351·5	353·6	533·6	535·7	724·1	—	—
1905										
May 19	2·003	112·62	117·31	—	—	—	—	—	896·1	957·0
May 22	1·999	112·38	115·75	—	—	—	—	—	895·3	953·7
May 23	2·002	112·10	115·30	—	—	—	—	—	892·8	952·7
July 11	2·004	112·32	118·20	—	—	—	—	—	—	956·8
Mean	2·002	112·29	116·64	—	—	—	—	—	894·7	955·1
1904										
April 14	12·481	107·55	107·72	335·3	335·5	504·0	504·1	672·2	—	—
1905										
May 24	12·497	107·09	107·58	—	—	—	—	—	797·6	831·9
May 25	12·497	107·07	107·30	—	—	—	—	—	798·2	832·1
Mean	12·497	107·09	107·44	—	—	—	—	—	797·9	832·0
1904										
Jan. 27	24·98	104·22	105·22	322·5	323·2	483·4	482·8	637·4	—	—
Jan. 28	24·98	104·03	104·83	321·8	323·6	482·5	483·0	638·0	—	—
Feb. 1	24·98	104·04	104·43	322·1	322·7	482·3	482·5	637·0	—	—
Feb. 2	24·98	104·12	105·06	322·2	324·3	482·1	484·5	637·5	—	—
Feb. 18	24·98	104·01	104·44	322·0	322·8	482·2	482·3	636·5	—	—
Feb. 23	24·98	103·94	104·51	322·2	323·4	483·5	483·6	637·3	—	—
Feb. 24	24·98	104·04	104·86	—	—	—	—	636·8	—	—
Feb. 25	24·98	103·99	104·23	—	—	—	481·7	—	—	—
Mean	24·98	104·05	104·70	322·1	323·3	482·5	483·1	637·2	—	—
1904										
Apr. 15	49·89	100·19	100·33	308·1	308·4	457·4	458·4	597·5	—	—
1905										
Nov. 16	49·94	100·42	—	—	—	—	—	—	—	—
Nov. 17	49·94	100·45	100·48	—	—	—	—	—	685·5	694·5
Nov. 18	49·93	100·45	100·16	—	—	—	—	—	687·1	695·0
Mean	49·94	100·44	—	—	—	—	—	—	686·3	694·8
1904										
Feb. 4	99·92	94·59	94·80	289·3	289·4	425·9	426·2	548·1	—	—
Feb. 5	99·92	94·59	94·82	289·1	289·6	424·4	427·1	548·2	—	—
Feb. 25	99·92	94·58	94·65	—	—	426·8	—	—	—	—
Apr. 16	100·01	94·77	94·90	289·6	290·1	427·2	427·6	548·9	—	—
Mean	99·94	94·64	94·79	289·3	289·7	426·1	427·0	548·4	—	—
Nov. 21	99·85	95·16	—	—	—	—	—	—	(619)	
Nov. 23	—	—	—	—	—	—	—	—		(620)

Table 5.

Equivalent conductance of sodium acetate.

Measurements of H. C. Cooper.

Date	Concen-tration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
1904								
Apr. 23	0·5008	75·82	74·83	274·3	272·0	440·7	434·5	623·8
Apr. 26	0·4988	76·28	75·17	275·8	272·9	441·4	436·6	629·3
Apr. 27	0·5015	75·80	75·09	274·1	271·8	438·8	434·1	627·4
Mean	0·500	75·97	75·03	274·8	272·2	440·3	435·0	626·8
Apr. 12	1·9903	*73·77	74·16	267·2	266·7	423·7	422·8	—
Apr. 20	1·9980	74·57	74·80	268·2	267·3	426·6	425·6	602·3
Apr. 21	1·9980	74·55	74·30	268·0	267·4	425·9	425·1	600·9
July 14	1·9985	74·52	74·24	—	—	427·3	—	601·4
Mean	1·996	74·55	74·28	267·8	267·1	425·9	424·5	601·5
Mar. 24	10·002	70·98	71·95	253·6	253·5	399·3	398·8	—
Mar. 25	10·002	70·96	71·06	253·1	253·6	398·4	397·9	—
June 10	10·000	71·14	71·18	254·1	253·8	401·2	400·4	—
June 27	9·992	*70·07	71·40	—	—	394·8	—	551·6
July 5	9·984	71·23	71·21	—	—	402·1	—	*557·9
July 6	10·006	71·33	71·34	—	—	398·3	—	551·5
July 7	10·018	71·23	71·39	—	—	398·6	—	551·3
July 11	10·001	71·40	71·40	—	—	398·8	—	552·9
Mean	10·00	71·22		253·6		399·1		551·8
June 16	70·06	63·59	—	222·68	—	345·2	—	464·3
June 23	76·22	63·75	63·68	222·89	222·58	—	344·9	463·6
Mean	76·14	63·67		222·72		345·1		464·0
June 14	95·55	62·28	*62·43	217·82	*218·09	337·0	*338·8	450·7

Table 6.

Equivalent conductance of magnesium sulphate.

Measurements of A. C. Melcher.

Date	Concen-tration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
1904								
June 28	1·982	94·43	94·56	304·3	305·6	384·7	385·6	276·5
June 28	2·168	93·41	92·68	300·3	301·2	376·4	378·3	268·4
Corrected values	2·000	94·3	—	304·0	—	384·0	—	275·7
May 6	12·529	73·83	73·91	214·2	214·3	231·4	231·4	140·0
Corrected values	12·500	73·9	—	214·3	—	231·5	—	140·1

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
Apr. 25	26·16	64·41	64·44	179·6	179·7	185·9	185·9	107·4
Corrected values	25·00	64·8	—	180·7	—	187·0	—	108·0
Apr. 26	52·83	56·40	56·52	151·9	151·9	151·9	152·0	86·5
Corrected values	50·00	56·8	—	153·1	—	153·1	—	87·1
Apr. 28	99·93	49·81	49·92	131·0	—	129·0	—	74·4
Apr. 28	99·93	49·81	49·82	—	—	129·1	—	—
Apr. 27	106·83	49·10	49·23	128·9	129·1	126·8	126·9	72·9
Corrected values	100·00	49·8	—	131·0	—	129·0	—	74·4
May 2	195·96	43·31	43·40	112·3	112·4	110·2	110·3	61·6
May 3	350·9	38·44	38·51	99·7	—	98·7	98·7	—

Table 7.

Equivalent conductance of barium nitrate.
Measurements of A. C. Melcher.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°	281°	306°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final			
1904										
Apr. 7	1·999	109·52	109·05	352·5	351·1	540·1	538·2	720·7	—	—
Apr. 8	1·999	109·55	109·26	352·7	352·2	538·2	538·2	724·2	—	—
Mean	1·999	109·54	109·16	352·6	351·7	539·2	538·2	722·5	—	—
1905										
May 2	1·997	110·08	110·51	—	—	—	—	—	863·8	877·0
May 3	2·003	109·83	110·00	—	—	—	—	—	863·8	880·1
Mean	2·000	109·95	110·26	—	—	—	—	—	863·8	878·6
1904										
Apr. 11	12·512	99·48	99·47	317·4	317·5	476·1	475·7	614·9	—	—
1905										
May 4	12·512	99·48	—	—	—	—	—	—	—	—
May 5	12·508	99·51	100·23	—	—	—	—	—	665·6	633·2
May 8	12·496	99·48	99·73	—	—	—	—	—	664·7	631·7
Mean	12·504	99·49	99·98	—	—	—	—	—	665·1	632·5
1904										
Apr. 12	50·05	86·97	87·02	275·6	275·6	404·6	404·6	502·9	—	—
1905										
Oct. 2	50·09	86·95	—	—	—	—	—	—	507·2	462·2
Oct. 3	50·16	86·93	—	—	—	—	—	—	—	—
Oct. 3	"	87·00	—	—	—	—	—	—	—	—
Oct. 4	50·17	86·85	—	—	—	—	—	—	—	—
Oct. 5	"	86·94	—	—	—	—	—	—	511·8	—
Oct. 12	50·19	87·08	86·29	—	—	—	—	—	508·8	464·5
Oct. 22	50·09	86·97	87·41	—	—	—	—	—	—	465·7
Mean	—	86·96	—	—	—	—	—	—	—	509·3	464·1

Date	Concentration at 4°	18° Initial	18° Final	100° Initial	100° Final	156° Initial	156° Final	218°	281°	306°
Oct. 20	78·72	82·03	81·56	—	—	—	—	—	465·6	422·9
Oct. 25	78·73	82·02	81·63	—	—	—	—	—	465·0	424·6
Mean	78·73	82·03	—	—	—	—	—	—	465·3	423·8
1904										
Apr. 12	100·07	79·14	79·14	251·2	—	364·8	—	445·1	—	—
Apr. 13	100·00	79·11	79·11	251·3	251·3	365·4	365·4	445·1	—	—
Mean	100·04	79·13	79·13	251·3	251·3	365·1	365·4	445·1	—	—
1905										
Oct. 14	100·34	79·14	75·60	—	—	—	—	—	437·6	—
Oct. 17	100·40	79·12	79·21	—	—	—	—	—	439·6	—
Mean	100·37	79·13	—	—	—	—	—	—	438·6	—

Table 8.

Equivalent conductance of potassium sulphate.

Measurements of A. C. Melcher.

Date	Concentration at 4°	18° Initial	18° Final	100° Initial	100° Final	156° Initial	156° Final	218°	281°	306°
1904										
Mar. 14	2·001	124·58	124·63	401·8	401·4	606·0	607·4	802·0	—	—
Mar. 15	1·999	124·41	124·07	400·7	400·1	607·2	606·6	802·4	—	—
Mean	2·000	124·50	124·35	401·3	400·8	606·6	607·0	802·2	—	—
1905										
Apr. 3	2·001	125·42	125·22	—	—	—	—	—	919·8	933·3
Apr. 4	2·001	124·94	125·00	—	—	—	—	—	924·3	928·7
Apr. 21	1·999	124·76	124·87	—	—	—	—	—	927·7	929·9
July 12	2·001	125·03	129·33	—	—	—	—	—	930·6	919·2
July 12	2·003	124·44	126·98	—	—	—	—	—	928·3	919·9
Mean	2·001	124·92	126·28	—	—	—	—	—	926·1	926·2
1904										
Mar. 16	12·503	114·00	114·10	360·3	360·4	531·2	531·3	669·5	—	—
Mar. 17	12·508	114·13	114·17	361·0	361·1	532·0	532·3	670·4	—	—
Mean	12·506	114·07	114·14	360·7	360·8	531·6	531·8	670·0	—	—
1905										
Apr. 6	12·503	114·13	—	—	—	—	—	—	—	—
Apr. 10	12·493	114·02	114·03	—	—	—	—	—	696·2	652·8
Apr. 12	12·492	114·07	114·08	—	—	—	—	—	698·0	654·2
Apr. 13	12·490	114·10	113·97	—	—	—	—	—	697·7	654·6
May 1	12·497	114·37	114·25	—	—	—	—	—	694·0	653·0
Mean	12·495	114·14	114·08	—	—	—	—	—	696·5	653·7
1904										
Mar. 18	50·05	102·03	102·14	313·7	313·5	449·0	448·9	537·9	—	—
Mar. 21	50·00	102·05	102·11	313·9	313·9	450·1	450·4	538·6	—	—
Mean	50·03	102·04	102·13	313·8	313·7	449·6	449·7	538·3	—	—

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°	281°	306°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final			
1905										
Sept. 29	50·12	102·02	102·33	—	—	—	—	—	527·3	481·6
Sept. 29	50·04	102·06	102·31	—	—	—	—	—	526·4	480·3
Mean	50·08	102·04	102·32	—	—	—	—	—	526·8	481·0
1904										
Mar. 22	100·13	95·05	95·04	288·0	287·9	407·3	407·3	477·0	—	—
Mar. 23	100·16	95·06	95·05	288·0	288·1	407·4	407·5	477·6	—	—
Mean	100·15	95·06	95·05	288·0	288·0	407·4	407·4	477·3	—	—
1905										
Sept. 30	100·03	94·97	95·01	—	—	—	—	—	455·1	410·5
Sept. 30	100·07	94·86	94·88	—	—	—	—	—	454·1	409·6
Mean	100·05	94·92	94·94	—	—	—	—	—	454·6	410·0

Table 9.

Equivalent conductance of hydrochloric acid.
Measurements of H. C. Cooper.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
1904								
Feb. 10	0·4991	375·4	—	836·0	—	1,064·2	—	—
Feb. 12	0·4996	375·7	374·6	834·6	834·1	*1,056·7 [4])	1,068·4	*1,234·6 [2])
Feb. 13	„	375·0	—	—	—	—	—	—
Feb. 15	„	375·0	—	—	—	—	—	—
Mar. 15	0·4442	373·8	373·0	—	—	—	—	1,241·2
Mar. 16	0·4992 [3])	374·1	374·1	832·5	836·0	1,059·7	1,063·2	1,237·8
Apr. 8	0·4977	375·8	276·1	837·7	839·1	1,068·4	1,070·1	1,246·4
Apr. 9	„	375·9	376·1	837·6	838·2	1,067·2	1,069·1	1,247·0
Apr. 15	0·4995	375·9	—	836·2	—	—	—	—
Apr. 16	0·4995	375·6	—	837·0	—	—	—	1,244·3
Mean	0·499	375·2	—	835·9	—	1,064·9	—	1,243·3
Feb. 16	1·9997	373·8	374·0	827·4	827·8	1,048·5	1,051·7	1,224·2
Feb. 17	„	373·5	373·0	826·4	826·1	1,048·4	1,048·8	1,215·4
Feb. 18	„	373·5	373·8	—	—	—	—	1,220·3
Mean	2·000	373·6		826·9		1,049·3		1,219·6

*) Data indicated by stars are not included in the mean, on account of their wide deviation from the other values or of some known cause of error stated in the foot notes.

[2]) As the readings were not constant, this value was omitted in computing the mean.

[3]) The water used in preparing this solution was unusually good, having a specific conductance of only $0{\cdot}5 \, . \, 10^{-6}$.

[4]) It is evident from the disagreement of the initial and final values that in this experiment contamination occurred at the higher temperatures.

[5]) The reading in this case was not of the usual accuracy.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final.	Initial	Final	
Feb. 20	9·994	368·2	367·8	808·3	808·7	1,018·5	1,019·5	1,172·0
Feb. 23	„	368·7	367·2	808·9	808·1	1,019·2	1,016·6	1,176·5
Feb. 24	„	368·3	368·2	—	—	—	—	1,173·2
Mean	9·994	368·1		808·5		1,018·5		1,173·9
Mar. 18	100·66	350·4	350·8	755·6	756·7	933·6	934·3	1,041·3
Mar. 21	„	350·3	350·8	755·2	755·8	933·5	937·8	1,038·8
Mean	100·66	350·6		755·8		933·6		1,040·1

Measurements of G. W. Eastman.

Date	Concentration at 4°	18°		260°	306°
		Initial	Final		
1906					
July 18	2·870	374·5	373·3	1,326	1,338
Sept. 19	2·873	374·8	374·2	—	1,336
Mean	2·872	374·6	—	1,326	1,337
July 19	14·33	367·4	357·8	1,217	1,162
July 21	14·32	367·0	363·1	1,216	1,162
Sept. 25	14·28	367·1	366·2	—	1,162
Mean	14·31	367·2	—	1,216	1,162
July 22	114·60	348·6	—	—	—
July 25	114·60	348·1	345·2	1,035	862
Sept. 26	114·42	—	348·8	—	862
Mean	114·5	348·4	—	1,035	862

Table 10.

Equivalent conductance of nitric acid.

Measurements of C. W. Eastman.

Date	Concentration at 4°	18°		25°	50°	75°	100°	128°	156°
		Initial	Final						
1906									
Feb. 20	0·5010	374·1	373·7	417·0	563·9	697·2	815·0	930·9	1,029·0
Feb. 24	0·4975	373·9	374·1	—	—	—	815·2	—	1,028·8
Means	{ 0·4992	374·0	373·9	—	—	—	815·1	—	1,028·9
	{ 0·5010	—	—	417·0	563·9	697·2	—	930·9	—
Feb. 26	1·969	371·2	370·8	413·7	558·9	691·0	806·8	920·1	1,013·9
Feb. 28	12·50	363·9	363·1	405·0	546·3	673·7	783·5	889·0	974·4
Mar. 2	50·02	353·7	353·4	393·3	528·6	649·4	751·2	847·4	921·4
Mar. 5	100·12	346·4	346·3	385·0	515·9	632·5	729·9	820·0	885·7

Date	Concentration at 4°	18°		218°	306°
		Initial	Final		
1906					
Oct 18	2·277	370·7	368·1	1,168	—
Oct. 11	2·879	370·9	366·4	—	1,155
Aug 25	100·12	346·0	342·0	923 c	482 c
Nov. 12	100·12	345·7	345·7	921	—
Mean	100·12	345·9	—	922	—

Table 11.

Equivalent conductance of sulphuric acid.

Measurements of Yogoro Kato.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
1905								
Sept. 11	0·5052	374·1	374·1	713·0	—	655·4	—	588·0
Sept. 12	0·5670	371·5	371·6	700·0	702·1	641·3	643·4	584·2
Sept. 13	0·5238	372·9	373·6	710·0	—	652·1	—	589·3
Mean	0·532	372·8	373·1	707·7	—	649·6	—	587·2
Aug. 25	1·992	—	—	—	—	541·5	—	562·1
Aug. 26	2·032	—	—	—	—	543·7	—	568·2
Aug. 31	2·047	352·9	—	573·0	—	—	—	—
Sept. 1	2·1[illegible]7	353·8	355·1	572·1	—	539·6	—	561·0 c
Sept. 6	2·091	354·6	354·3	—	—	—	541·9	563·1
Sept. 7	2·075	350·5	354·7	573·3	575·2	544·1	545·3	571·1 c
Sept. 9	2·050	354·5	354·6	—	—	—	—	565·7
Sept. 10	2·050	354·5	354·6	—	—	—	—	563·4
Means	2·070	353·5	—	—	—	—	—	—
	2·[illegible]76	—	—	572·8	—	—	—	—
	2·052	—	—	—	—	542·2	—	—
	2·957	—	—	—	—	—	—	564·9
Aug. 23	11·748	301·2	304·5	—	—	480·0	—	534·6 c
Aug. 24	11·762	302·8	305·4	437·2	—	477·3	—	530·8 c
Sept 14	11·643	3[illegible]4·5	304·5	440·2	—	478·8	—	534·0
Sept. 15	11·945	301·8	303·1	439·0	439·3	478·9	480·8	532·7 c
Sept. 16	11·9[illegible]5	303·8	303·8	440·5	—	—	—	—
Sept. 16	11·901	303·6	303·5	439·5	—	478·7	—	536·1
Means	11·824	302·9	304·2	—	—	—	—	—
	11·839	—	—	439·3	—	—	—	—
	11·820	—	—	—	—	478·7	—	533·5

Measurements of G. W. Eastman.

Date	Concentration at 4°	18° Initial	18° Final	25°	50°	75°	100°	128°	156°
1905									
Jan. 10	0·1983	375·5	378·5	419·2	567·8	694·5	784·6	815·9[c]	769·0[c]
Jan. 12	0·2013	374·0	380·5	417·8	566·3	693·8	783·6	814·9[c]	771·0[c]
Jan. 18	0·1989[1]	375·0	374·1	—	—	—	780·7	812·1[c]	769·7[c]
Means	0·1995	374·9	376·8	—	—	—	782·4	813·7	769·8
	0·1998	—	—	418·5	567·0	694·1	—	—	—
Dec. 19	0·4992	371·4	373·1	413·1	552·9	657·5	708·9	702·2[c]	653·1[c]
Dec. 21	0·5005	372·1	372·7	414·4	554·4	659·1	711·0	704·9	657·4
Mean	0·4999	371·8	372·9	413·7	553·6	658·3	709·9	703·6	655·2
1906									
Jan. 1	2·001	353·7	353·8	390·9	501·9	563·0	574·8	557·7	542·3
Jan. 3	12·50	301·7	301·7	327·7	393·7	423·4	437·0	454·0	477·4
1905									
Dec. 12	50·06	253·5	253·4	273·1	323·9	356·9	385·5	418·4	450·0
Dec. 14	99·98	233·6	233·6	251·5	300·6	337·0	369·6	405·6	437·2
1906									
Jan. 5	100·08	233·2	—	251·2	—	—	—	—	—
Means	99·98	—	—	—	300·6	337·0	369·6	405·6	437·2
	100·03	233·4	—	251·3	—	—	—	—	—
					218°	306°			
Oct. 20	2·647	348·7	348·2	—	—	639	—	—	—
Aug. 26	114·67	229·6	228·9	—	484[c]	474[c]	—	—	—

Table 12.

Formular conductance of potassium hydrogen sulphate.

Measurements of G. W. Eastman.

Date	Concentration at 4° [1])	18° Initial	18° Final	25°	50°	75°	100°	128°	156°
1906									
Jan. 16	1·994	455·5	454·5	506·6	662·3	757·6	789·5	780·9	761·2
July 10	50·04	295·5	295·5	318·4	375·3	404·9	425·3	451·1	483·7
Jan. 8	100·19	263·7	263·7	283·2	329·7	355·9	377·4	406·4	440·7

[1]) This experiment was given double weight in computing the mean, on account of the smaller contamination.

Table 13.

Formular conductance of phosphoric acid.
Measurements of G. W. Eastman.

Date	Concentration at 4°[1])	18°		25°	50°	75°	100°	128°	156°
		Initial	Final						
1906									
Feb. 7	0·2266	329·9	330·4	366·1	491·1	597·7	685·1	758·5	801·8
Jan. 22	1·999	283·1	282·9	312·0	401·3	465·7	503·0	516·7	503·0
Jan. 24	2·000	283·3	283·1	312·1	401·6	466·1	503·3	517·2	503·5
Mean	2·000	283·2	283·0	312·0	401·4	465·9	503·2	517·0	503·2
Jan. 26	12·51	191·3	—	208·3	255·1	280·8	—	—	—
Jan. 29	12·50	191·3	191·3	208·3	255·1	281·0	288·2	280·5	260·0
Mean	12·50	191·3	—	208·3	255·1	280·9	288·2	280·5	260·0
Jan. 30	50·02	122·8	122·7	132·7	158·5	170·3	170·6	162·3	147·6
Feb. 1	100·00	96·6	96·5	104·1	123·2	131·2	130·6	123·4	111·7

Table 14.

Equivalent conductance of sodium hydroxide.
Measurements of Yogoro Kato.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
1904								
Aug. 24	49·08	202·2	—	543·2	—	747·0	—	—
Aug. 25	49·08	202·0	199·8	542·0	537·2	736·0[2])	740·1	887·9
Aug. 26	49·08	202·4	202·2	542·8	542·9	747·4	—	—
Aug. 30	49·08	201·7	200·5	—	—	—	—	893·5
Aug. 30	49·08	201·7	201·0	—	—	—	—	893·5
Aug. 31	49·08	201·9	201·7	—	—	741·6	—	—
Mean	49·08	202·09	200·4[3])	542·7	542·8[3])	745·3	740·1	891·6
Nov. 11	50·31	200·65[4])	202·0[5])	—	537·2[5])	—	—	—
Aug. 17	19·151	207·7	206·5	—	—	—	—	941·6
Aug. 18	19·151	208·6	206·7	—	—	—	—	942·2
Aug. 18	19·151	208·0	205·9	—	—	—	—	942·8
Aug. 19	19·151	207·9	207·8	561·9	562·4	774·2	—	—
Aug. 20	19·151	207·8	207·4	560·4	560·0	774·1	—	—
Aug. 22	19·151	—	—	559·4	551·1	774·0	768·0	940·3
Mean	19·151	208·0	206·4[3])	560·6	561·3[3])	774·1	768·0	941·7

[1]) Concentrations are in milli-formula-weights per litre at 4°.

[2]) In taking the means, the values marked with an asterisk have been omitted on account of their large deviation.

[3]) Mean of experiments carried to 218°.

[4]) Mean of the two concordant determinations made in the U-shaped cell.

[5]) Mean of experiments carried to 156°.

Date	Concentration at 4°	18°		100°		156°		218°
		Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
Nov. 8	21·55	205·55[3])	207·6[4])	—	551·1[4])	—	—	—
Nov. 17	3·974	210·7	—	—	—	—	—	998·3
Nov. 18	3·974	211·4	199·6[1])	—	—	—	—	996·9
Nov. 19	3·974	211·6	210·4	578·2	—	803·7	—	—
Nov. 22	4·401	212·4	206·8	—	—	—	—	995·7
Nov. 23	4·026	211·4	207·3	—	—	—	—	997·5
Nov. 25	4·026	211·5	210·9	576·6	575·3	802·8	—	—
Nov. 26	4·026	211·7	211·4	577·6	576·5	804·1	—	—
Nov. 29	3·972	211·8	205·7	—	—	—	—	996·0
Nov. 30	3·972	210·8	210·1	575·2	574·2	802·7	—	—
Mean	4·038	211·5	{210·9[4]) 206·7[2])}	576·9	575·3	803·3	—	996·9
Dec. 1	2·069	212·5	211·3	582·0	580·9	812·5	—	—
Dec. 2	2·069	211·9	210·5	582·4	580·5	811·7	—	—
Dec. 3	1·992	212·3	211·2	582·0	580·1	813·2	—	—
Dec. 4	1·992	211·7	210·4	582·0	580·0	812·9	—	—
Mean	2·031	212·1	210·9	582·1	580·4	812·6	—	—

Table 15.

Equivalent conductance of barium hydroxide.

Measurements of G. W. Eastman.

Date	Concentration at 4°	18°		25°	50°	75°	100°	128°	156°
		Initial	Final						
1906									
Mar. 28	0·5011	219·5	136·9	251·0	369·3[5])	492·4[5])	610[5])	800c[5])	1,000c[5])
Apr. 4	2·000	215·2	197·2	—	357·7	—	589c	—	840c
Apr. 5[6])	2·003	215·8	214·0	—	359·0	—	591c	—	—
Mean	2·002	215·5	—	—	358·6	—	591	—	840
Apr. 6	12·52	205·4	201·8	232·8	338·1	443·1	541·1[7])	—	713c
Apr. 2	49·99	191·1	188·8	215·1	308·5	399·4	480·1	553·4c	600·8c
Mar. 21	99·98	180·1	179·3	204·3	291·5	374·3	445·5	506·6c	539·7c

[1]) In taking the means, the values marked with an asterisk have been omitted on account of their large deviation.

[2]) Mean of experiments carried to 218°.

[3]) Mean of the two concordant determinations made in the U-shaped cell.

[4]) Mean of experiments carried to 156°.

[5]) Very rough approximation, owing to great contamination.

[6]) Double weight, on account of smaller contamination.

[7]) A final value at 100°, after going to 156°, was 533·7. This same correction for contamination was applied to this value as to the one below it, *i. e.*, two thirds of the percentage change at 18° in the second experiment.

7. Equivalent conductance values at round concentrations.

In order to compare the conductance values at different temperatures, it is desirable to correct those directly measured for the change in concentration produced by the expansion when a given solution is heated. The means of only the initial values (corrected for contamination upon heating[1]) when necessary), which, owing to this expansion, refer at different temperatures to somewhat different concentrations, have been reduced to the nearest round concentrations by graphic interpolation with the help of the nearly linear function:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + K(C\Lambda)^{n-1}.$$

The values for potassium and sodium chlorides were obtained by combining our own data with those previously published by Noyes and Coolidge[2]), after applying a few minor corrections to their results. The conductances at zero concentration were obtained graphically from the plots previously mentioned except in two cases, where they were calculated by the principle of additivity by the following equations:

$$\Lambda_{0(H_2SO_4)} = \Lambda_{0(HCl)} + \Lambda_{0(K_2SO_4)} - \Lambda_{0(KCl)}$$

$$\Lambda_{0(MgSO_4)} = \Lambda_{0(BaN_2O_6)} + \Lambda_{0(K_2SO_4)} - \Lambda_{0(KCl)}{}^{3)}.$$

The final values are presented in tables 16 and 17. The concentration is expressed in milli-equivalents per liter of solution at the temperature of the measurement. The equivalent conductance is in reciprocal ohms. In the cases of potassium hydrogen sulphate and phosphoric acid, however, the concentrations are milliformula-weights (instead of milliequivalents) and the conductances are formular conductances.

---

[1]) In regard to this correction, see Publication No. 63 of the Carnegie Institution, page 45.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 366 (1903).

[3]) This involves the assumptions that the barium-ion and magnesium-ion and the nitrate-ion and chloride-ion have the same equivalent conductance. The value of Λ_0 for $MgSO_4$ is therefore only a rough approximation.

Table 16.

Final values of the equivalent conductance of neutral salts.

Substance	Concentr.	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	281°	306°
Potassium chloride	0·0	130·1	(152·1)	(232·5)	(321·5)	414	(519)	625	825	1005	1120
	2·0	126·3	146·4	—	—	393·0	—	588	779	930	1008
	10·0	122·4	141·5	215·2	295·2	377·0	470·0	560	741	874	910
	80·0	113·5	—	—	—	341·5	—	498	638	723	720
	100·0	112·0	129·0	194·5	264·6	336·0	415·0	489·5	—	—	—
Sodium chloride	0·0	109·0	—	—	—	362·0	—	555	760	970	1080
	2·0	105·6	—	—	—	349·0	—	534	722	895	955
	10·0	102·0	—	—	—	335·5	—	511	685	820	860
	80·0	93·5	—	—	—	301·0	—	450·5	500	674	680
	100·0	92·0	—	—	—	296·0	—	441·5	—	—	—
Silver nitrate	0·0	115·8	—	—	—	367	—	570	780	965	1065
	2·0	112·2	—	—	—	353	—	539	727	877	935
	10·0	108·0	—	—	—	337	—	507	673	790	818
	20·0	105·1	—	—	—	325·5	—	487·5	639	—	—
	40·0	101·3	—	—	—	311·5	—	462·0	599	680	680
	80·0	96·5	—	—	—	294·0	—	432·0	552	614	604
	100·0	94·6	—	—	—	289·0	—	—	—	—	—
Sodium acetate	0·0	78·1	—	—	—	285	—	450	660	—	924
	2·0	74·5	—	—	—	267·6	—	421	578	—	801
	10·0	71·2	—	—	—	253·3	—	396	542	—	702
	80·0	63·4	—	—	—	221·0	—	340	452	—	—
Magnesium sulphate	0·0	114·1	—	—	—	426	—	690	1080	—	—
	2·0	94·3	—	—	—	302	—	377	260	—	—
	10·0	76·1	—	—	—	233·5	—	241·0	143	—	—
	20·0	67·5	—	—	—	190·0	—	195·0	110·5	—	—
	40·0	59·3	—	—	—	160·0	—	158·0	88·5	—	—
	80·0	52·0	—	—	—	136·0	—	133·0	75·2	—	—
	100·0	49·8	—	—	—	129·5	—	126·0	—	—	—
	200·0	43·1	—	—	—	110·5	—	109·1	—	—	—
Barium nitrate	0·0	116·9	—	—	—	385	—	600	840	1120	1300
	2·0	109·7	—	—	—	352·0	—	536	715	828	824
	10·0	101·0	—	—	—	322·0	—	481	618	658	615
	40·0	88·7	—	—	—	280·0	—	412	507	503	448
	80·0	81·6	—	—	—	257·5	—	372	449	430	—
	100·0	79·1	—	—	—	249·0	—	—	—	—	—

Potassium sulphate	0·0	132·8	—	—	—	455	—	715	1065	1460	1725
	2·0	124·8	—	—	—	401·5	—	605	806	893	867
	10·0	115·7	—	—	—	365·0	—	537	672	687	637

Potassium sulphate	0·0	132·8	—	—	—	455	—	715	1065	1460	1725
	2·0	124·8	—	—	—	401·5	—	605	806	893	867
	10·0	115·7	—	—	—	365·0	—	537	672	687	637
	40·0	104·2	—	—	—	320·0	—	455	545	519	466
	80·0	97·2	—	—	—	294·5	—	415	482	448	395·5
	100·0	95·0	—	—	—	286·0	—	—	—	—	—

Table 17.

Final values of the equivalent conductance of acids and bases.

Hydrochloric acid	0·0	379·0	—	—	—	850	—	1085	1265	1380	1424
	2·0	373·6	—	—	—	826	—	1048	1217	1332	1337
	10·0	368·1	—	—	—	807	—	1016	1168	1226	1162
	80·0	353·0	—	—	—	762	—	946	1044	1046	862
	100·0	350·6	—	—	—	754	—	929	1006	—	—
Nitric acid	0·0	377·0	421·0	570	706	826	945	1047	(1230)	—	(1380)
	2·0	371·2	413·7	559	690	806	919	1012	1166	—	1156
	10·0	365·0	406·0	548	676	786	893	978	—	—	—
	50·0	353·7	393·3	528	649	750	845	917	—	—	—
	100·0	346·4	385·0	516	632	728	817	880	—	—	454 [1]
Sulphuric acid	0·0	383·0	(429)	(591)	(746)	891	(1041)	1176	1505	—	(2030)
	2·0	353·9	390·8	501	561	571	551	536	536	—	637
	10·0	309·0	337·0	406	435	446	460	481	533	—	—
	50·0	253·5	273·0	323	356	384	417	448	502	—	—
	100·0	233·3	251·2	300	336	369	404	435	483	—	474 [1]
Potassium hydrogen sulphate	2·0 [2]	455·3 [3]	506·0	661·0	751	784	773	754	—	—	—
	50·0	295·5	318·3	374·4	403	422	446	477	—	—	—
	100·0	263·7	283·1	329·1	354	375	402	435	—	—	—
Phosphoric acid	0·0	338·3 [3]	376	510	631	730	839	930	—	—	—
	2·0 [2]	283·1	311·9	401	464	498	508	489	—	—	—
	10·0	203·0	222·0	273	300	308	298	274	—	—	—
	50·0	122·7	132·6	157·8	168·6	167·8	158	142	—	—	—
	100·0	96·5	104·0	122·7	129·9	128·4	120·2	107·7	—	—	—
Sodium hydroxide	0·0	216·5	—	—	—	594	—	835	1060	—	—
	2·0	212·1	—	—	—	582	—	814	—	—	—
	20·0	205·8	—	—	—	559	—	771	930	—	—
	50·0	200·6	—	—	—	540	—	738	873	—	—
Barium hydroxide	0·0	222	256	389	(520)	645	(760)	847	—	—	—
	2·0	215	—	359	—	591	—	—	—	—	—
	10·0	207	235	342	449	548	664	722	—	—	—
	50·0	191·1	215·1	308	399	478	549	593	—	—	—
	100·0	180·1	204·2	291	373	443	503	531	—	—	—

[1]) These values are at the concentration, 80·0. [2]) Milliformula-weights per liter. [3]) Formular conductances.

It is of interest to compare these results with those of previous investigators in the few cases in which duplicate data exist. In table 18 such data are brought together, our values being placed always in the upper one of the two or three rows opposite each substance.

Table 18.

Comparison of the equivalent-conductance values of different investigators.

Temp.	Substance	Investigator	Milli-equivalents per liter				
			2·0	10·0	20·0	50·0	100·0
18°	Silver nitrate	*N, M, C & E*	112·2	108·0	—	99·9	94·6
		K & S	112·1	107·8	—	99·5	94·3
	Sodium acetate	*N, M, C & E*	74·5	71·2	—	—	—
		Ko	74·3	70·2	—	—	—
	Barium nitrate	*N, M, C & E*	109·7	101·0	—	86·8	79·1
		K & G	109·5	101·0	—	86·8	78·9
	Potassium sulphate	*N, M, C & E*	124·8	115·7	—	102·0	95·0
		K & G	124·6	115·8	—	101·9	94·9
	Magnesium sulphate	*N, M, C & E*	94·3	76·1	67·5	56·8	49·8
		K & G	94·1	76·2	67·7	56·9	49·7
		F	93·8	76·1	—	56·6	49·5
	Hydrochloric acid	*N, M, C & E*	373·6	368·1	—	—	350·7
		Ko	376	370	—	—	351
		G & H	375·0	369·3	—	—	351·4
	Nitric acid	*N, M, C & E*	371·2	—	—	353·7	346·4
		Ko	374	—	—	357	350
		G & H	371·4	—	—	—	—
	Sulphuric acid	*N, M, C & E*	353·7	—	—	253·5	233·3
		Ko	351	—	—	253	225
	Phosphoric acid	*N, M, C & E*	283·1 [1])	—	—	122·7 [1])	96·5 [1])
		F	279 [1])	—	—	(122·9) [1])	(96·7) [1])
100°	Silver nitrate	*N, M, C & E*	353	337	—	—	289
		Ka	335	311	—	—	257
	Magnesium sulphate	*N, M, C & E*	302	224	—	—	130
		Ka	305	331	—	—	130

K & S, Kohlrausch and Steinwehr, Sitzungsber. preuss. Akad. 585, 1902.
Ko, Kohlrausch and Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 160.
K & G, Kohlrausch and Grüneisen, Sitzungsber. preuss. Akad. 1215, 1904.
F, Foster, Phys. Rev. **8**, 257 (1899).
G & H, Goodwin and Haskell, Phys. Rev. **19**, 386 (1904).
Ka, Kahlenberg, Journ. physik. Chemie **5**, 349 (1901). These measurements were made in a glass vessel at 95° and have been reduced to 100° by means of our temperature-coefficients.

---

[1]) Conductances of H_3PO_4 are formular and concentrations in milliformula-weights per liter.

8. Change of the equivalent conductance with the concentration and the temperature.

It has been found that between the concentrations 0·1 and 0·002-norm. the results at all temperatures with all the salts, both di-ionic and tri-ionic, and also with the strong acids and bases, are expressed by the function $C(\Lambda_0 - \Lambda) = K(C\Lambda)^n$ provided that to the exponent n a value between 1·40 and 1·55 is assigned. This equation may be written in the form $\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + K_1(C\Lambda)^{n-1}$; and the values of n given in table 19 were determined by plotting the values of $\frac{1}{\Lambda}$ against those of $(C\Lambda)^{n-1}$, the exponent being given successively different values until the points fell as nearly as possible on a straight line.

Table 19.

Values of exponent n in the function $C(\Lambda_0 - \Lambda) = K(C\Lambda)^n$.

Substance	18°	100°	156°	218°	281°	306°
KCl	1·42	1·40	1·40	1·48	1·50	1·48
$NaCl$	1·42	1·48	1·50	1·50	1·47	1·46
$AgNO_3$	1·53	1·52	1·50	1·50	1·52	1·52
$NaC_2H_3O_2$	1·45	1·45	1·42	1·36	—	—
HCl	1·45	1·38	1·40	1·47	—	—
HNO_3	1·43	1·45	1·45	—	—	—
$NaOH$	1·50	1·50	1·50	—	—	—
$Ba(OH)_2$	1·55	1·45	1·45	—	—	—
K_2SO_4	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42	1·42
$Ba(NO_3)_2$	1·50	1·50	1·50	1·50	1·50	1·50
$MgSO_4$	1·43	—	—	—	—	—

In a previous article[1]) emphasis was laid on the remarkable fact that at ordinary temperature the form of the functional relation between ionization and concentration is the same for salts of different ionic types. These results show that this is also true at high temperatures, and, moreover, that even the very large variation of temperature here involved and the large consequent change in the character of the solvent affect only slightly, if at all, the value of the exponent in this purely empirical relation. Thus an additional confirmation is given to the important conclusions that the form of the concentration-function is independent of the number of ions into which the salt dissociates. This seems to show almost conclusively that chemical mass-action has

[1]) Noyes, The physical properties of aqueous salt solutions in relation to the ionic theory, Congress of arts and sciences, St. Louis exposition **4**, 317 (1904); Technology quarterly **17**, 300 (1904); Science **20**, 582 (1904); Abstract in Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 635 (1906).

no appreciable influence in determining the equilibrium between the ions and the un-ionized part of largely dissociated substances. How complete this contradiction with the mass-action law is, is seen when it is recalled that for di-ionic and tri-ionic salts this law requires that the concentration of the un-ionized substance be proportional to the square and cube, respectively, of the concentration of the ions, while the experimental data show that it is nearly proportional to the $^3/_2$ power of that concentration, whatever may be the type of salt.

The effect of temperature on the equivalent conductance at zero concentration is shown by the values of the temperature-coefficients $\Delta\Lambda_0/\Delta t$ for the successive temperature intervals given in table 20.

Table 20.

Temperature-coefficients of the equivalent conductance at zero concentration.

Substance	18—50°	50—100°	100—156°	156—218°	218—281°	281—306°
KCl	3·46		3·77	3·23	2·86	4·60
NaCl	3·09		3·44	3·31	3·33	4·40
$AgNO_3$	3·06		3·62	3·39	2·94	4·00
$NaC_2H_3O_2$	2·53		2·95	3·40	3·00	
HCl	5·76		4·20	2·90	1·81	
HNO_3	6·03	5·12	3·95	—	—	
$Ba(OH)_2$	5·22	6·12	3·58	—	—	
K_2SO_4	3·93		4·64	5·64	6·27	10·6
$Ba(NO_3)_2$	3·27		3·84	3·87	4·44	7·20

With respect to the form of the temperature-conductance curve, it will be seen from an examination of the values of $\Delta\Lambda_0/\Delta t$ that the rate of increase of conductance is in case of all the neutral di-ionic salts greater between 100 and 156° than it is between 18 and 100° or between 156 and 218° [1]), and therefore that the curve is first convex, later concave, and then again convex toward the temperature axis, with two intermediate points of inflexion.

In the case of the acids and bases, however, and therefore of the hydrogen-ion and the hydroxide-ion, the rate of increase of the equivalent conductance steadily decreases with rising temperature, so that the curve is always concave toward the temperature axis. With the tri-ionic salts, on the other hand, the rate of increase steadily increases, owing to the great increase in the equivalent conductance of the bivalent ion; the curve is therefore always convex toward the temperature axis.

---

[1]) With respect to this last temperature-interval sodium acetate forms an exception.

It is of interest to note that the fluidity, or the reciprocal of the viscosity, of water shows nearly the same increase as the conductance of the di-ionic salts, at any rate up to 156°, which is about the limit to which previous determinations of the viscosity have extended. Thus, using for the viscosity (η) the data of Thorpe and Rodger and of de Haas[1]), and taking the mean values of Λ_0 for the five uni-univalent salts included in this research, the product $\eta \Lambda_0$ has the values 1·19 at 18°, 1·04 at 100°, and 1·01 at 156°. When it is considered that the conductance values increase five-fold, this variation in the product will be seen to be of secondary significance.

The ratios of the Λ_0 values to those for potassium chloride are given in table 21.

Table 21.

Ratio of Λ_0 values to those for potassium chloride.

Substance	18°	100°	156°	218°	281°	306°
$NaCl$	0·84	0·87	0·89	0·92	0·96	0·96
$NaC_2H_3O_2$	0·60	0·69	0·72	0·80	—	0·82
$AgNO_3$	0·89	0·89	0·91	0·95	0·96	0·95
K_2SO_4	1·02	1·10	1·14	1·29	1·45	1·54
$Ba(NO_3)_2$	0·90	0·93	0·96	1·02	1·11	1·16
HCl	2·91	2·05	1·73	1·53	—	1·27
HNO_3	2·90	1·99	1·67	—	—	—
$NaOH$	1·67	1·43	1·33	1·29	—	—
BaO_2H_2	1·71	1·56	1·36	—	—	—

These results show that the values of the equivalent conductance for complete ionization in the case of all the di-ionic substances investigated become more nearly equal as the temperature rises, the approach toward equality being rapid between 18 and 218°, but comparatively slow at the higher temperatures. This shows, of course, that the specific migration-velocities of the ions are themselves more nearly equal, the higher the temperature. Complete equality has not, however, been reached even at 306°, but the divergence exceeds 5 per cent only in the cases of hydrochloric acid, sodium hydroxide, and sodium

[1]) See Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 76—77. From the data there given the viscosity in dynes per sq. cm is found by interpolation to be 0·01052 at 18°, 0·00283 at 100°, and 0·001785 at 156°. The mean values of Λ_0 for the salts referred to are 113 at 18°, 369 at 100°, and 569 at 156°; the salts investigated were potassium, sodium, and ammonium chlorides, sodium acetate, and silver nitrate. Reference may also be made to the table given in Part II, page 53, in which a comparison is made between the change in fluidity and that in the equivalent conductance of potassium chloride for six temperature-intervals between 0 and 156°.

acetate, which have ions which at 18° move with exceptionally large or small velocities.

The behavior of the tri-ionic salts, potassium sulphate and barium nitrate, is especially noteworthy. Their equivalent conductance increases steadily with rising temperature and attains values which are much greater than those for any di-ionic uni-univalent salt. Thus at 306° the value for potassium sulphate is about 1·5 times as great as that for potassium chloride. This behavior, which at first sight appears abnormal, is in reality in conformity with the principle that the velocities of ions subjected to the same electric force approach equality with rising temperature; for, assuming that the resistance of the medium approaches the same value for all ions, the velocity of a bivalent ion, owing to its double electric charge, should become twice as great as that of a univalent ion under the same potential-gradient; and correspondingly, the equivalent conductance of a completely ionized uni-bivalent salt should become $1^1/_2$ times that of a uni-univalent salt. What is remarkable is, therefore, not the greater values at high temperatures, but the approximate equality at room temperature of the equivalent conductances of bivalent and univalent ions, especially of the elementary ones which might be expected to have not far from the same size. This equality may be due, as has been suggested by Morgan and Kanolt[1]), to a relatively large hydratation of the bivalent ions at the ordinary temperature.

9. Ionization values.

The percentage ionization of the substances at the different concentrations and temperatures, obtained by dividing the values given in tables 16 and 17 of the conductance at any concentration by that extrapolated for zero concentration, is shown in table 22. In the case of sulphuric acid, two sets of ratios separated by a dash are given; the first one is 100 times the ratio of the equivalent conductance (Λ) of the acid at the concentration in question to the sum of the equivalent conductances of the hydrogen and sulphate ions ($\Lambda_H + \Lambda_{SO_4}$), the second one is 100 times the ratio of the equivalent conductance Λ to the sum of the equivalent conductances of the hydrogen and the hydrosulphate ion ($\Lambda_H + \Lambda_{SO_4}$), for which sum values equal to the Λ_0 values for acetic acid were taken, it being assumed that the latter ion has the same equivalent conductance as the $C_2H_4O_2'$ ion, whose molecule

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 28, 572 (1906).

consists of nearly the same number of atoms. These two ratios represent the limits between which must lie the percentage of the total hydrogen of the acid which exists in the state of hydrogen-ion in the solution; for if the acid dissociated wholly into $2H^{\cdot} + SO_4''$, this percentage would have the first value, and, if wholly into $H^{\cdot}$ and HSO_4' the second value. The value of the percentage ionization would evidently be the same as the first value if the acid dissociated only in the first way, and twice the second value if it dissociated only in the second way.

These ratios are at least an approximate measure of the percentage ionization of the substances in those cases where the hydrolysis is not large and where complex or intermediate ions are not formed. The conductance values have been corrected for hydrolysis in the case of

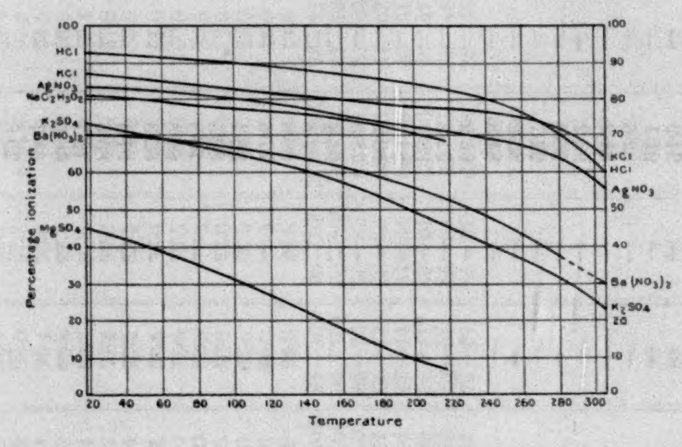


Fig. 2.

sodium acetate; and in the case of the other salts, except magnesium sulphate, the acid and base are known to be so strong as to preclude any considerable hydrolysis. No information is available in regard to the existence at the higher temperatures of intermediate ions like KSO_4' and $BaNO_3^{\cdot}$; but the facts that transference determinations[1]) have shown their absence in any considerable quantity at ordinary temperatures and that the functional relation between concentration and conductance is identical at all temperatures make it probable that such ions do not exist in large quantity at the higher temperatures. In the case of barium hydroxide, nothing whatever is known in regard to the existence

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 79 (1901).

Table 22.

Percentage ionization.

Substance	Concentration[1]	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	281°	306°
KCl	0·5	98·5	—	—	—	—	—	—	—	—	93·3
	2·0	97·1	—	—	—	94·9	—	94·2	94·4	93·3	90·0
	10·0	94·2	—	—	—	91·1	—	89·7	89·8	86·9	81·2
	80·0	87·3	—	—	—	82·6	—	79·7	77·3	71·9	64·2
	100·0	86·0	—	—	—	81·2	—	78·3	—	—	—
NaCl	0·5	98·4	—	—	—	98·2	—	98·2	97·3	95·1	92·8
	2·0	96·7	—	—	—	96·4	—	96·2	94·9	92·3	87·5
	10·0	93·6	—	—	—	92·7	—	92·1	90·2	84·5	79·6
	80·0	85·7	—	—	—	83·2	—	81·2	77·7	69·5	62·9
	100·0	84·3	—	—	—	81·8	—	79·6	—	—	—
$AgNO_3$	2·0	96·9	—	—	—	96·2	—	94·6	93·2	90·9	87·7
	10·0	93·3	—	—	—	91·8	—	88·8	86·3	81·8	76·8
	20·0	90·8	—	—	—	88·7	—	85·5	81·9	—	—
	40·0	87·5	—	—	—	84·9	—	81·2	76·8	70·5	63·8
	80·0	83·3	—	—	—	80·2	—	75·8	70·8	63·7	56·7
	100·0	81·7	—	—	—	78·8	—	—	—	—	—
$NaC_2H_3O_2$	0·5	97·2	—	—	—	96·4	—	—	—	—	—
	2·0	95·3	—	—	—	93·8	—	93·7	87·2	—	—
	10·0	91·2	—	—	—	88·8	—	88·0	82·2	—	—
	80·0	81·1	—	—	—	77·6	—	75·6	68·5	—	—
K_2SO_4	2·0	94·0	—	—	—	88·4	—	85	76	61	50
	10·0	87·2	—	—	—	80·3	—	75	63	47	37
	40·0	78·5	—	—	—	70·3	—	64	51	36	27
	80·0	73·2	—	—	—	64·8	—	58	45	31	23
	100·0	71·6	—	—	—	62·3	—	—	—	—	—
$Ba(NO_3)_2$	2·0	93·8	—	—	—	91·4	—	89	85	74	63
	10·0	86·7	—	—	—	83·6	—	80	74	59	47
	40·0	76·2	—	—	—	72·7	—	69	60	45	34
	80·0	70·1	—	—	—	66·9	—	62	53	38	—
	100·0	67·9	—	—	—	64·7	—	—	—	—	—
$MgSO_4$	2·0	82·6	—	—	—	70·8	—	55	24	—	—
	10·0	66·7	—	—	—	52·4	—	35	13	—	—
	20·0	59·2	—	—	—	44·6	—	28	10	—	—
	40·0	52·0	—	—	—	37·5	—	23	8	—	—
	80·0	45·5	—	—	—	31·9	—	19	7	—	—
	100·0	43·7	—	—	—	30·4	—	—	—	—	—

[1]) Milli-equivalents per liter in the cases of nitric and sulphuric acids and of barium hydroxide; milli-formula-weights per liter in the case of phosphoric acid.

liter in the case of phosphoric acid.

HCl	0·5	99·0	—	—	—	98·2	—	98·0	98·2	—	—
	2	98·5	—	—	—	97·2	—	96·5	96·0	96[1])	94
	10	97·1	—	—	—	95·0	—	93·6	92·2	89[1])	82
	80	93·2	—	—	—	89·7	—	87·2	82·5	76[1])	60
	100	92·6	—	—	—	88·7	—	85·6	79·5	—	—
HNO_3	0·5	99·1	99·0	98·9	98·7	98·6	98·4	98·2	—	—	—
	2·0	98·4	98·2	98·0	97·7	97·6	97·2	96·7	95	—	84
	10·0	96·8	96·4	96·1	95·8	95·2	94·5	93·4	—	—	—
	12·5	96·4	96·2	95·8	95·4	94·8	93·9	92·8	—	—	—
	50·0	93·7	93·4	92·7	91·9	90·8	89·4	87·6	—	—	—
	80·0	92·6	92·2	91·4	90·2	89·0	87·5	85·3	75	—	33
	100·0	91·8	91·4	90·5	89·5	88·2	86·5	84·0	—	—	—
H_3PO_4	0·2	98·0	97·5	96·5	95·0	94·5	91·0	86·5	—	—	—
	2·0	84·0	83·0	78·5	73·5	68·5	60·5	52·5	—	—	—
	10·0	60·0	59·0	53·5	47·5	42·0	35·5	29·4	—	—	—
	12·5	56·5	55·5	50·0	44·0	39·0	32·5	27·0	—	—	—
	50·0	36·5	35·0	31·0	26·5	23·0	19·0	15·5	—	—	—
	80·0	31·0	30·0	26·0	22·5	19·5	16·0	12·5	—	—	—
	100·0	28·5	27·5	24·0	20·5	17·5	14·5	11·5	—	—	—
H_2SO_4	0·2	98—108	98—108	96—107	93—105	87—104	78—91	65—77	—	—	—
	0·5	97—107	97—106	94—104	88—106	79—91	67—79	55—66	39—50	—	—
	2·0	92—102	91—101	85—95	75—85	64—74	53—62	46—55	37—48	—	31—50
	10·0	81—89	79—87	69—77	58—66	50—58	44—52	41—49	35—46	—	—
	12·5	79—87	76—84	66—74	57—64	49—56	43—51	40—48	35—45	—	—
	50·0	66—73	64—70	55—61	48—54	43—50	40—47	38—46	33—43	—	—
	80·0	63—69	60—66	52—58	46—52	42—48	39—46	37—45	32—42	—	23—37
	100·0	61—67	59—65	51—57	45—51	41—48	39—46	37—44	32—41	—	—
$NaOH$	2	98·0	—	—	—	98·0	—	97·3	—	—	—
	4	97·9	—	—	—	97·0	—	96·3	95	—	—
	10	96·2	—	—	—	95·7	—	94·3	92	—	—
	20	94·9	—	—	—	94·1	—	92·3	88	—	—
	40	—	—	—	—	—	—	89·3	84	—	—
	50	92·5	—	—	—	90·9	—	(88·4)	(82)	—	—
$Ba(OH)_2$	0·5	98	98	—	—	—	—	—	—	—	—
	2·0	97	(96)	92	—	91	—	—	—	—	—
	10·0	93	92	88	86	85	87	85	—	—	—
	12·5	92	91	87	85	83	—	83	—	—	—
	50·0	86	84	79	77	74	72	70	—	—	—
	80·0	83	81	76	73	70	68	65	—	—	—
	100·0	81	80	75	72	68	66	63	—	—	—

[1]) These values are for 260°.

of the intermediate ion; in that of sulphuric acid, the ionization doubtless takes place in two stages, a matter which will be discussed below.

The ionization at 0·08 normal for these salts and for hydrochloric is shown graphically in figure 2.

The change of ionization with the concentration at any definite temperature does not require special discussion since the functional relation must be of a corresponding form to that between equivalent conductance and concentration, which was discussed in section 9. It will suffice to recall that the results are satisfactorily expressed by the function $C(l-\gamma) = K(C\gamma)^n$ when the exponent n varies with the different substances and at the different temperatures only between 1·40 to 1·50. It is worthy of note that this function may also be written in the form $\frac{(C\gamma)^2}{C(1-\gamma)} = K(C\gamma)^m$ where m, which is equal to $2n$, has values between 0·50 and 0·60. We may also repeat that the form of this function does not vary with the number of ions into which the salt-molecule dissociates.

Certain conclusions in regard to the relation of the degree of ionization to temperature may be drawn from the results. The ionization steadily decreases with rising temperature in the case of every substance investigated. The decrease in ionization is, moreover, nearly the same for all the largely ionized salts of the same ionic type, so that such salts, which have roughly the same ionization at 18°, are also not far from equally ionized at much higher temperatures. The decrease in percentage ionization per ten degrees (i. e., the quantity $-10^3\Delta\gamma/\Delta t$) has for the neutral salts at the concentration 0·08-norm. the following average values:

Values of $(-10^3\Delta\gamma/\Delta t)$ between

Type of salt	18° and 100°	100° and 156°	156° and 218°	218° and 281°	281° and 306°
Di-ionic	0·32	0·55	0·68	1·09	2·84
Tri-ionic	0·34	0·94	1·23	2·30	3·20

It is also remarkable that the rough proportionality which had previously been shown to exist at ordinary temperatures[1]) between the un-ionized fraction of a salt at any concentration and the product of the valences of its ions has now been proved to persist up to the highest temperatures, where the degree of ionization has become much less. This is shown by the following summary: Under A are given

[1]) For a discussion of this principle, see the author's article on "The physical properties of aqueous salt solutions", loc. cit.

the mean values of the percentage of un-ionized salt 100 $(1-\gamma)$, for the neutral salts of each type at the concentration 0·04 molal and for the uni-univalent salts at 0·08 molal; and under B are given the ratios of these values to the product of the valences $(v_1 v_2)$ of the ions.

$v_1 v_2$	Mols per liter	18°		100°		156°		218°		281°		306°	
		A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
1×1	0·04	12	12	15	15	17	17	20	20	25	25	31	31
1×1	0·08	15	15	18	18	21	21	25	25	31	31	39	39
1×2	0·04	28	14	34	17	40	20	51	25	65	32	74	37
1×2	0·04	55	14	68	17	81	20	93	23	—	—	—	—

It will be seen that the proportionality continues to hold, especially when the comparison is made at the same equivalent concentration, even when the ionization has become very small; thus, though it is only 26 per cent for the unibivalent salts at 306° and only 7 per cent for the bibivalent salt (magnesium sulphate) at 218°.

The physical property of the solvent which is most closely related to its ionizing power is, as has been shown by Thomson and Nernst, its dielectric constant. It is, therefore, of some interest to compare its variation with the temperature with that of the ionization of salts. Unfortunately, the dielectric constant of water has been determined only between 0° and 76°. Drude[1]) has, however, derived for this interval a quadratic equation, from which a value at 100° may be calculated, probably without great error. The values of the dielectric constant obtained from this equation are 81·3 at 18° and 58·1 at 100°, and the ratios of these is 1·40.

The question now arises, what function of the ionization should be compared with this? It seems clear that, from a theoretical standpoint, it is simplest to consider the ratio $\frac{C_2(1-\gamma_2)}{C_1(1-\gamma_2)}$ of the concentrations of un-ionized salt which prevail in solutions that at the two temperatures (t_2 and t_1) have the same concentration of the ions (that is, solutions for which $C_2\gamma_2 = C_1\gamma_1$); for in such solutions the electric force between the ions, and therefore their tendency to unite to form un-ionized molecules, in so far as this has an electrical origin, must be inversely proportional to the dielectric constant. The above ratio is evidently equivalent, since $C_2\gamma_2 = C_1\gamma_1$ to the ratio $\frac{(1-\gamma_2)/\gamma_1}{(1-\gamma_1)/\gamma_2}$, where,

[1]) Wied. Ann. Phys. **59**, 50 (1896).

however, γ_1 and γ_2 refer to the slightly different concentrations C_1 and C_2 (C_2 being equal to $C_1\gamma_1/\gamma_2$).

Now for the four uni-univalent salts given in table 22 the mean values of the percentage ionization at 0·08-norm. is 8·44 at 18° and 80·9 at 100°, or by interpolation, 80·6 at 100° at 0·08 × 1·042-norm. (that is, at $C_1\gamma_1/\gamma_2$), whence the value of the ratio just referred to is found to be 1·30. The value of the corresponding ratio for the two tri-ionic salts at 0·08-norm. is in the same way found to be 1·38[1]. While the former of these values differs considerably from the ratio (1·40) of the dielectric constants, yet all the values lie in the same neighborhood. Indeed, the agreement is as close as could be expected, considering the character of the data involved.

The values given for sulphuric acid in table 22 show the percentage of the total hydrogen which exists as hydrogen-ion under the two limiting assumptions that the acid dissociates on the one hand only into hydrogen-ion and sulphate-ion and on the other only into hydrogen-ion and hydrosulphate-ion (HSO_4'). It will be seen that the two limits do not differ greatly from each other, except at the highest temperatures, and therefore that the uncertainty as to the hydrogen-ion concentration, which is really the most important datum relating to the acid, is not very large. It is evident that this hydrogen-ion concentration decreases rapidly with rising temperature; for example, at 0·08-norm. from about 66 per cent at 18° to about 45 per cent at 100° and about 30 per cent at 306°, if the mean values be taken.

By this hydrogen-ion concentration, however, not much light is thrown on the extent to which the two stages in the dissociation take place. It might seem that additional information in regard to this could be derived from the transference determinations made at 11°, 23°, and 96° by Bein[2] and between 8° and 32° by Tower[3]. But calculation shows that the transference numbers of the cation calculated under the two limiting assumptions of dissociation only into hydrogen-ion and sulphate-ion and of dissociation only into hydrogen-ion and hydrosulphate-ion (HSO_4') do not differ from each other by much more than the possible experimental error or than the error arising from the uncertainty in the values to be assumed for the equivalent

[1] The mean value of the percentage ionization for these two salts at 0·08-norm. are 71·7 at 18° and 65·8 at 100°, or by interpolation 64·8 at 100° at 0·08 × 1·09-norm.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 52 (1898).

[3] J. Am. Chem. Soc. 26, 10 (1904).

conductance of the separate ions[1]). The conclusion previously drawn by one of us[2]) from Tower's transference data that sulphuric acid at 18° up to 0·2-norm. does not contain an important quantity of hydrosulphate-ion is therefore not justified in consideration of the effect on the possible errors.

Much light is thrown on the ionization relations of sulphuric acid through a consideration of the conductivity data for potassium hydrogen sulphate in connection with those for the acid itself. Though the calculations involved are of interest in showing what definite conclusions can be drawn from such conductivity data alone, yet, since the detailed description of them is necessarily lengthy and since it has been already presented in another place[3]), it seems best to give here only the final results to which these considerations have led.

Tables 23 and 24 contain the results so derived, expressed in such a way as to show the relative concentrations (C_H, C_{SO_4}, etc.) of the various substances ($H^{\cdot}$, SO_4'', etc.) present in the solution. The concentrations are all given in milliformula-weights per liter (except that in calculating the ionization-constant given in the last columm the concentrations involved were expressed in formula-weights, not milliformula-weights, per liter). The symbol C represents the total concentration of the acid or salt in milliformula-weights of H_2SO_4 or $KHSO_4$ per liter, without reference to the form in which it exists in the solution. The values should all be regarded only as rough approximations.

Reference to the values of $100\, C_{H_2SO_4} / C$ in table 23 shows that the primary ionization of sulphuric acid (into $H^{\cdot}$ and HSO_4') is comparable at all temperatures with that of the strongest acids, such as hydrochloric acid. The data showed this to be the case at 156° and above (where the secondary ionization, into $2H^{\cdot}$ and SO_4'', is negligible at the higher concentrations), and it was assumed in the calculations to be identical with that of hydrochloric acid also at 100° and 18°.

---

[1]) Thus at 18° assuming $\Lambda_H = 315$, $\Lambda_{SO_4} = 68$, and $\Lambda_{HSO_4} = 35$, the two transference numbers for the cation are 0·822 and 0·800, while, if as concluded by Noyes and Kato (see Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 437 (1908), where the values at 20° are given) $\Lambda_H = 335$ (for a 0·05-norm. solution at 18°), the two transference numbers become 0·831 and 0·811. Tower found 0·823 and Bein 0·813 at 18°. The value of Λ_{HSO_4} is also uncertain.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 251 (1905).

[3]) Publications of Carnegie Institution, No. 63, p. 270—275 (1907).

Table 23.

The ionization-relations of sulphuric acid.

Temperature	Concentration (C)	$\frac{100\ C_H}{C}$	$\frac{100\ C_{H_2SO_4}}{C}$	$\frac{100\ C_{HSO_4}}{C}$	$\frac{100\ C_{SO_4}}{C}$	$\frac{10^6\ C_H \cdot C_{SO_4}}{C_{HSO_4}}$
18	1	185	1	13	86	(12·000)
	5	165	2	31	67	18·000
	25	137	5	53	42	27·000
	50	127	6	61	33	34·000
100	1	136	2	60	38	860
	5	111	4	80	16	1·100
	25	98	7	88	5	1·390
	50	95	9	87	4	(2·200)
156	1	106	3	88	9	110
	5	97	5	93	2	100
	25	89	9	93	— 2	—
	50	88	12	88	0	—
218	1	96	3	98	— 1	—
	5	—	6	—	—	—
	40	85	14	87	(— 1)	—
306	1	97	5	(93)	(2)[1]	—
	40	70	32	(66)	(2)[1]	—

Table 24.

The ionization-relations of potassium hydrogen sulphate.

Temperature	Concentration (C)	$\frac{100\ C_K}{C}$	$\frac{100\ C_H}{C}$	$\frac{100\ C_{SO_4}}{C}$	$\frac{100\ C_{HSO_4}}{C}$	$\frac{100\ C_{H_2SO_4}}{C}$	$\frac{100\ C_{K_2SO_4}}{C}$	$\frac{100\ C_{KHSO_4}}{C}$	$\frac{10^6\ C_H \cdot C_{SO_4}}{C_{HSO_4}}$
18	2	90	89	84	11	0	5	0	13·600
	10	81	74	65	25	0	9	1	19·000
	50	70	57	46	35	2	13	4	37·000
	100	63	51	38	38	2	15	7	51·000
100	2	86	50	45	46	1	6	2	980
	10	81	31	26	60	2	7	5	1·340
	50	76	17	14	65	3	6	12	1·830
	100	71	14	10	65	3	7	15	2·160
156	2	88	22	19	72	1	4	4	116
	10	86	12	11	76	2	3	8	174
	50	79	5	4	76	2	3	15	—
	100	75	3	3	72	3	3	19	—

An examination of the values of $100\ C_{SO_4}/C$ in tables 24 and 25 shows that the secondary ionization of the sulphuric acid into hydrogen-ion and sulphate-ion at 18° is fairly complete in 0·002-mol. solution

[1]) These values probably arise from experimental error.

and that it is large, though far from complete, in 0·05-mol. solution; also that with rising temperature this secondary ionization decreases very fast and becomes scarcely appreciable in the stronger solutions at 156°. Although the values of the ionization-constant given in the last column of the tables vary considerably with the concentration — probably owing mainly to the fact that the ionization is so large and partly, especially at the higher temperatures, to experimental errors — yet the effect of temperature upon them is seen to be extremely large; thus at 0·01-mol. concentration the constants are about 18 times as great at 18° as at 100°, and 8 times as great at 100° as at 156°.

The fair agreement at the same concentration and temperature of the constants derived from the conductance data for the acid and from those for the acid salt is also noteworthy; for, in consideration of the different kinds of data and of the approximate assumptions involved in the computations, this agreement is evidence of the substantial correctness of the results. In this connection it may also be mentioned that our value (31 per cent) for the hydrogen-ion concentration at 100° in a 0·01-mol. solution of potassium hydrogen sulphate agrees almost completely with the value (31·5 per cent) found by Trevor[1]) for 0·01-mol. sodium hydrogen sulphate from a study of its catalytic effect on the inversion of cane sugar.

The heat of ionization of the hydrosulphate-ion can be estimated in two ways: first, from the change of its ionization-constant with the temperature; and second, from existing heat-of-neutralization measurements combined with our ionization values. Partly for the sake of a knowledge of this quantity itself, and partly because an agreement of the values obtained in the two ways furnishes further evidence of the correctness of the ionization values derived above, it seems worthwhile to describe these calculations and their results.

By integrating the well-known equation[2]) derived from the Second Law of Energetics $\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ under the assumption that the internal-energy-increase ΔU attending the reaction is a linear function

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 342 (1892).

[2]) The application of this equation to a substance, like hydrosulphate-ion, whose dissociation does not follow the mass-action law, can hardly give accurate results; but it seems probable that it will yield a rough approximation to the truth, at any rate in the case of a substance having an ionization intermediate between that of salts and that of weak acids, provided the values of K at the two temperatures be taken at the same concentration.

of the temperature as expressed by the equation $\Delta U = \Delta U_0 + aRT$, we obtain the expression:

$$\log \frac{K_2}{K_1} - a \log \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta U_0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

By substituting in this the values of the ionization-constant K in one case at 100° and 18° and in another case at 156° and 100°[1]) two simultaneous equations were obtained, from which the values of ΔU_0 and a in calories were calculated and found to be 14·170 and —32·5, respectively. From these constants the value of ΔU is found to be —4·750 calories at 18° and —10·070 calories at 100°. These values represent the heat absorbed when the reaction $HSO_4' = H^{\cdot} + SO_4''$ takes place in the direction from left to right, the negative sign showing of course that heat is in reality evolved.

To compute this same energy-change by the second method mentioned above, we used the thermochemical data of Thomsen[2]) which show that, when at 18° one mol of $NaOH$ dissolved in 100 mols of water is added to one mol of $NaHSO_4$ dissolved in 200 mols or 3600 grams of water, 16·630 calories are evolved. Subtracting from this the mean value, 13·770 calories, found by Wörmann[3]) at 18° for the heat of neutralization of nitric and hydrochloric acids by sodium and potassium hydroxides, we get 2860 calories, which represents approximately the heat evolved by the ionization of that quantity of HSO_4 which exists as ion and as un-ionized $KHSO_4$ or H_2SO_4 in the acid sulphate solution employed, it being assumed that the small heat-effect attending the dissociation of the un-ionized $KHSO_4$ or H_2SO_4 into HSO_4' and $K^{\cdot}$ or $H^{\cdot}$ is nearly compensated by the heat-effect attending the formation out of its ions of the new quantity of un-ionized K_2SO_4 resulting after the neutralization. Now, the acid sulphate solution under consideration was about 9·28 mol.; and our results recorded in table 24 show that a 0·05-mol. solutions contains 41 per cent and a 0·1-mol. solution 47 per cent of the salt in the three forms just mentioned. From these last data we may conclude that the corresponding percen-

---

[1]) As values of K at 100° and 18° we have used the means of the values derived from the data for the 0·005-mol. acid and for the 0·01-mol. acid-salt; namely, 1220×10^{-6} at 100°, and 18500×10^{-6} at 18°; and as values of K at 156° and 100° we have used the corresponding means at 0·001 and 0·002-mol.; namely, 115×10^{-6} at 156°, and 920×10^{-6} at 100°. We have taken for R the round value 2 calories per degree.

[2]) Thermochemische Untersuchungen, 1, 100—102 (1882).

[3]) Drude's Ann. Phys. 18, 793 (1905).

tage in a 0·28-mol. solution would almost certainly lie somewhere between 54 and 60. Assuming the mean value of 57 per cent, we obtain for the heat absorbed when one mol of hydrosulphate-ion dissociates at 18° —2·860/0·57 or —5·020 calories, a value which agrees with that (—4·750 calories) derived from the ionization-constants fully as closely as could be expected, considering the character of the data involved.

The ionization-constant of the hydrosulphate-ion is still so large at 156° (115×10^{-6}) that the neutral sulphates of strong bases would not be appreciably hydrolyzed at this temperature, even at a concentration of 0·002-norm. To determine whether this is still the case at the higher temperature of 218° has an important bearing on the interpretation of the conductivity results obtained with potassium sulphate presented in the earlier part of this article. Assuming that the heat of ionization of hydrosulphate-ion continues to change with the temperature according to the linear equation derived from the ionization data at 18°, 100°, and 156°, its ionization-constant can be calculated by the integrated equation given above. Such a calculation leads to a value of 12×10^{-6} at 218°; and from this and the ionization-constant of water determined by Sosman[1]) the hydrolysis (C_{HSO_4}/C_{SO_4}) of potassium sulphate at 0·002-norm. at 218° is found to be 0·04 per cent. Though these values are to be regarded only as rough estimates, yet they show that the hydrolysis of potassium sulphate is insignificant under these conditions. Finally it may be mentioned that this value of the ionization-constant would signify that in a 0·002-norm. sulphuric acid solution at 218° the secondary ionization (i. e. C_{SO_4}/C_{HSO_4}) amounts to only 1·3 per cent.

10. Summary.

In this article have been presented experimental values for the equivalent conductance of various salts, acids, and bases and temperatures lying between 18° and 306° and at concentrations between 0·002 and 0·1-norm. From these by graphic extrapolation have been derived equivalent conductance values at zero concentration, which are proportional to the migration-velocities of the constituent ions. The ratios of the conductance at the various concentrations to that at zero concentration, which ratios represent approximately the degree of ionization, have been calculated. Specific-volume data for the more concentrated solutions have also been presented.

---

[1]) Carnegie Institution Publications, **63**, 233 (1907).

A study of these results has confirmed the following principles:

The equivalent conductance (Λ) and the degree of ionization (γ) of salts and of the largely ionized acids and bases (such as HCl, HNO_3, $NaOH$, $Ba(OH)_2$) vary with the concentration according to approximately the same law, whatever may be the ionic type of the substance or the temperature. This law is expressed in all cases by a function of the form:

$$C(\Lambda_0 - \Lambda) = K(C\Lambda)^n \text{ or } C(1-\gamma) = K(C\gamma)^n$$

where K and n are constants for a definite salt at a definite temperature, and where the exponent n has values which vary with the specific nature of the salt or the temperature only within narrow limits (between 1·40 to 1·52 in the cases here studied) and without reference to the number of ions into which the salt-molecule dissociates.

For different salts of the same ionic type at any definite concentration and temperature, the degree of ionization is approximately the same.

For salts of different ionic types, the un-ionized fraction of the salt at any definite concentration and temperature is roughly proportional to te product of the valences of its ions.

The ionization decreases in all cases steadily with rising temperature, the decrease being more rapid the higher the temperature and the greater the valence-product of the ions of the salt.

In the case of either uni-univalent or unibivalent salts, the concentration of the un-ionized portion corresponding to a definite concentration of the ions increases with rising temperature in not far from the same ratio as the di-electric constant of water decreases.

The ratio of the equivalent conductances or mobilities of different ions of the same valence approaches unity with rising temperature. The average values for the equivalent conductance at zero concentration (Λ_0) of the salts increases between 18° and 100° somewhat more slowly than the fluidity (φ) of the water; but the two increase in nearly the same ratio between 100° and 156°; thus the values for Λ_0/φ are 1·19 at 18°, 1·04 at 100°, and 1·01 at 156° for the uni-univalent salts.

One result of a more special character may also be mentioned. It has been shown that the ionization-relations of sulphuric acid can be interpreted with the aid only of the conductivity data for its solutions and for those of its acid potassium salt. The conclusions thus reached are that the primary ionization (into $H^{\cdot}$ and HSO_4') takes

place at all temperatures to about the same extent as that of hydrochloric acid; and that the secondary ionization (of HSO_4' into $H^{\cdot}$ and SO_4'') takes place to such an extent that in 0·1-norm. solution the proportion of the total acid which exists as SO_4-ion is 33 per cent at 18°, 4 per cent at 100°, and inappreciable at 156° and higher temperatures.

In conclusion, it seems desirable to draw attention again to a theoretical principle of even more general import, which has been already presented in a previous article by one of the authors as a conclusion apparently justified by a study of the then existing data; for this principle has now received a further confirmation through the demonstration of the fact that certain purely empirical laws relating to the ionization of salts in water still continue to be valid, even when the physical condition of that solvent is greatly altered by a large change in its temperature. This principle is that the ionization of salts, strong acids, and bases is a phenomenon primarily determined not by specific chemical affinities, but by electrical forces arising from the charges on the ions: that it is not affected (except in a secondary degree) by chemical mass action, but is regulated by certain general, comparatively simple laws, fairly well established empirically, but of unknown theoretical significance; and that, therefore, it is a phenomenon quite distinct in almost all its respects from the phenomenon of dissociation ordinarily exhibited by chemical substances, including that of the ionization of weak acids and bases.

The most important facts leading to this conclusion are the approximate identity of the ionization values for salts of the same ionic type; the existence of a simple approximate relation between the value of the un-ionized fraction and the product of the valences of the ions; the small effect of temperature on the ionization of salts and a parallelism between the magnitude of that effect and the effect upon the dielectric constant of water; the validity of an exponential relation between ionization and concentration, which differs from that required by the mass action law, and which is approximately the same at all temperatures and for different ionic types of salts; and the fact that the optical properties and other similar properties of dissolved salts (when referred to equal molal quantities) is independent of this concentration and therefore of their ionization, so long as the solution is even moderately dilute.

The molecular explanation of these facts and of the more general conclusions drawn from them would seem to be that primarily the ions are united somewhat loosely in virtue of their electrical attraction to form molecules, the constituents of which still retain their electric charges and therefore, to a great extent, their characteristic power of producing optical effects and such other effects as are not dependent on their existence as separate aggregates; and that secondarily, the ions may unite in a more intimate way to form ordinary uncharged molecules, whose constituents have completely lost their indentity and original characteristics. These two kinds of molecules may be designated electrical molecules and chemical molecules, respectively, in correspondence with the character of the forces which are assumed to give rise to them. In the case of salts and most of the inorganic acids and bases, the tendency to form chemical molecules is comparatively slight, so that the neutral electrical molecules greatly predominate. On the other hand, in the case of most of the organic acids, the tendency to form chemical molecules is very much greater, so that as a rule these predominate. The facts, moreover, indicate that chemical molecules are formed from the ions in accordance with the principle of mass action, but that electrical molecules are formed in accordance with an entirely distinct principle, whose theoretical basis is not understood.

It is to be expected that with neither class of substances will the predominating type of molecule be alone present; and that minor deviations from the mass action law in the case of moderately ionized substances, and from the usual empirical law in the case of largely ionized substances, may well arise from the presence of a small proportion of molecules of the other type. In the former case, we may indeed with some confidence predict quantitatively that that proportion of electrical molecules will always be present which corresponds for the type of substance in question to the concentration of its ions in the solution.

A fuller experimental investigation of the properties of salts of polyionic types and of the phenomena of the solubility effect and the distribution into a gaseous or another liquid phase of ionizing substances gives promise of suggesting a more complete theoretical explanation of this remarkable behavior of largely ionized substances in aqueous solution. Even if such a theoretical interpretation should not be discovered, one may at least hope to determine with greater accuracy and certainty the laws of the equilibrium between the ions and un-ionized molecules, and between the two forms of the latter, in case their existence shall

be more fully substantiated. The facts already known make it almost certain that we have here to deal with a new kind of equilibrium phenomenon, and not simply with some deviation of a secondary nature, arising, for example, from a somewhat abnormal osmotic pressure, or a change in the migration velocities of the ions, as has been assumed by most authors.

In conclusion, we desire to express to the authorities of the Carnegie Institution of Washington our great indebtedness for the assistance rendered in the prosecution of these researches.

Research Laboratory of Physical Chemistry,
Mass. Institute of Technology,
Boston, Mass. October 1908.

Die freie Diffusion der Nichtelektrolyte.

I.

Über die Hydrodiffusion einiger optisch aktiven Substanzen.

Von

L. William Öholm.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

Seitdem Graham[1]) in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts seine eingehenden Untersuchungen über die freie Hydrodiffusion von Lösungen ausführte, sind eine ganze Anzahl theoretischer Betrachtungen sowie experimenteller Versuche über die genannte physikalische Erscheinung angestellt worden. Die Experimentaluntersuchungen, die ein besonderes Interesse gewannen, nachdem es Nernst[2]) auf Grund der Theorien von Arrhenius und van 't Hoff gelungen war, seine Molekulartheorie der Diffusion aufzustellen, umfassen jedoch hauptsächlich die Diffusion der Elektrolyte. Nur in einer geringen Zahl von Versuchen findet man undissociierte Substanzen angewandt; und wo dies der Fall gewesen ist, haben die Untersuchungen im allgemeinen weniger die Diffusionsverhältnisse dieser Stoffe selbst, als z. B. ihren Einfluss auf die Diffusion der Elektrolyte betroffen. Dies schreibt sich wohl von dem grossen Interesse her, das sich an die Arrheniussche Dissociationstheorie knüpfte, welche man von möglichst vielen Seiten untersuchen wollte, da es sich zeigte, dass man mit ihrer Hilfe die Erklärung zu einer grossen Menge sowohl physikalischer als chemischer Fragen finden konnte.

Über die Hydrodiffusion undissociierter Substanzen führte indessen schon Graham einige Versuche aus, die unter anderm zu seiner Einteilung der Stoffe in Kristalloide und Kolloide führten. In seiner umfassenden Arbeit über die Diffusion in Wasser gelöster Stoffe hat Arrhenius auch die Nichtelektrolyte berührt. Er bestimmte so unter

---

[1]) Supplementary observations on the diffusion of liquids. Phil. Trans. 1850, p. 805. Über die Diffusion von Flüssigkeiten. Ann. Chem. u. Pharm. **77**, 56 u. 129 (1851); **80**, 197 (1851). Phil. Trans. 1861, p. 138.

[2]) Theorie der Diffusion. Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 613 (1888).

anderm die Diffusibilität des Rohrzuckers[1]) und hat später seine Untersuchungen auch auf Kolloide[2]) ausgedehnt. Im folgenden werden einige andere, später erschienene Arbeiten erwähnt werden.

Nach der Nernstschen Theorie kann der Diffusionskoeffizient von undissociierten Stoffen ausgedrückt werden durch:

$$k = \frac{p_0}{K},$$

worin p_0 die treibende Kraft, den osmotischen Druck, darstellt, und K von der inneren Reibung der Moleküle abhängig ist. So einfach diese Gleichung aussieht, so kompliziert ist sie bekanntlich in Wirklichkeit, da sowohl p_0 als K in hohem Grade durch die Beschaffenheit der Lösung bedingt sind und daher als ziemlich zusammengesetzte Funktionen aufgefasst werden müssen. Was p_0 anbelangt, gelten ja die Gasgesetze erst bei sehr verdünnten Lösungen, in denen keine Molekülkomplexe, die zerfallen können, mehr vorhanden sind. Unter solchen Verhältnissen wird natürlicherweise auch K eine relativ einfache Quantität, da nur die Reibung der gelösten Moleküle an dem Lösungsmittel selbst in Betracht kommt. Bei grösseren Konzentrationen werden die Verhältnisse dagegen ziemlich verwickelte. Was zunächst K betrifft, beruht diese Quantität ausser auf der Konzentration auch auf andern Umständen, wie z. B. auf Masse, Form und Grösse sowie Atomzahl der Moleküle usw., die also auch für die Diffusibilität der Substanz massgebend werden.

Für die Diffusion der Gase stellte Exner[3]) die Regel auf, dass die Koeffizienten der Quadratwurzel aus der Dichte oder dem Molekulargewicht des Gases umgekehrt proportional sind, eine Regel, die auch experimentell bestätigt worden ist. So liefern z. B. die Versuche von Hüfner[4]), wenn k den Diffusionskoeffizienten bei 12° und M das Molekulargewicht bezeichnet, einen recht konstanten Wert für $k\sqrt{M}$, was aus folgenden Werten hervorgeht:

	k	$\sqrt{M}$	$k\sqrt{M}$
CO_2	1·23	6·63	8·15
O_2	1·45	5·65	8·19
N_2	1·55	5·29	8·20
Cl_2	0·98	8·42	8·25
N_2O	1·20	6·63	7·95

[1]) Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen. Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 51 (1892).

[2]) Immunochemie 16 (1907).

[3]) Pogg. Ann. **155** (1875).

[4]) Wied. Ann. **60**, 134 (1897).

Die angewendeten Gase sind allerdings sowohl in bezug auf Diffusibilität als auf Molekulargewicht ziemlich gleich, weshalb auch Versuche mit andern, in diesen Hinsichten stärker voneinander abweichenden Gasen wünschenswert wären.

1897 untersuchte Euler[1]) dieses Verhalten bei nicht nur in Wasser, sondern auch in andern Lösungsmitteln gelösten Halogenen. Auch aus dieser Untersuchung ging hervor, dass die Masse des Moleküls einen deutlichen Einfluss auf die Diffusibilität ausübte, und es zeigte sich hier, dass die Exnersche Regel nicht nur auf die Gase angewendet werden konnte, sondern dass sie (die Elektrolyte ausgenommen) allgemeine Gültigkeit hatte. Mit 0·1-norm. Lösungen von Chlor, Brom und Jod kam Euler bei 12° und Wasser als Lösungsmittel zu folgenden Resultaten:

	k	$\sqrt{M}$	$k\sqrt{M}$
Cl	1·22	8·4	10·2
Br	0·8	12·6	10·1
J	(0·5)	16	(8)

Die Abweichung beim Jod beruht ersichtlich darauf, dass der Diffusionskoeffizient nicht genau bestimmt worden war.

In einer Tabelle hat Euler weiter $k\sqrt{M}$ für alle diejenigen undissociierten Substanzen berechnet, deren Diffusionskoeffizienten damals bestimmt waren, und zwar ergibt sich daraus als Mittelwert bei 12° $k\sqrt{M} = 5·75$. In die Tabelle sind auch einige schwach dissociierte Elektrolyte aufgenommen. Die Abweichungen von dem angeführten Mittelwert sind nicht gross. Euler nimmt an, das Verhalten, dass die Konstante für die organischen Nichtelektrolyte kleiner wird als für Chlor, Brom und Jod, beruhe darauf, dass die Molekeln der ersteren eine grössere Anzahl Atome enthalten als die der letzteren, bei denen die Atomzahl 3 nicht übersteigt. Nach einer Untersuchung von Pickering[2]) „On the diffusion of substances in solutions", würde $k\sqrt{M}$ nicht konstant sein. Die Resultate, zu denen der genannte Forscher bei seinen Diffusionsversuchen gelangt ist, dürften jedoch nicht ganz zuverlässig sein, denn gegen die ganze, auf die Grahamsche Methode basierte Ausführung lassen sich mehrere Einwände erheben.

Schon 1902 machte mich Prof. Arrhenius auf die hier angedeuteten Verhältnisse aufmerksam und forderte mich auf, ihnen eine sorgfältige Untersuchung zu widmen. Aus genau bestimmten Diffusionskoeffizienten können manche Berechnungen und Schlussfolgerungen

[1]) Wied. Ann. **63**, 273 (1897).

[2]) Phil. Mag. **39**, 127 (1893).

bezüglich des Verhaltens der Lösungen gewonnen werden. Nach dem Vorhergehenden konnte aus dem Diffusionskoeffizienten das Molekulargewicht berechnet werden. Man würde also hier eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Substanzen erhalten, für die die Gefrierpunktsbestimmungen nicht mehr verwendbar sind, wie z. B. für Kolloide, da schon eine geringe elektrolytische Verunreinigung zu ganz falschen Resultaten führen kann. Sollte es sich nämlich zeigen, dass $k\sqrt{M} = C$ für Substanzen verschiedener Zusammensetzung und weit auseinandergehender Molekulargewichte gilt, so kann die Gleichung natürlich auch auf die Kolloide ausgedehnt werden, denn nach den Untersuchungen von Zsigmondy[1]), Lobry de Bruyn[2]), The Swedberg[3]) u. a. lässt sich wohl zwischen einem sogenannten Kolloid und Kristalloid in Lösung kein anderer Unterschied machen, als dass die Moleküle des ersteren im allgemeinen sehr gross sind, dass aber die kleinsten Kolloidmoleküle in ihrer Grösse ungefähr mit den grössten Kristalloidmolekülen übereinstimmen, und dass hier also zwischen ihnen nur eine gradweise, aber keine scharfe Differenz besteht.

Dass diese Untersuchung nicht früher in Angriff genommen worden ist, beruht auf mancherlei Umständen. Dabei hat nicht zuletzt der Mangel eines günstigen Platzes für die Ausführung der Versuche hindernd eingewirkt. Eine Experimentaluntersuchung über die Diffusion kann ja nicht an jedem beliebigen Ort ausgeführt werden, da hier besonders die Temperatur eine so wichtige Rolle spielt. Die Temperatur muss während der Versuche möglichst konstant erhalten werden, und ein gewöhnlicher Thermostat ist ungeeignet. Anderseits muss die Temperatur verändert werden können, damit ein und derselbe Versuch bei ziemlich weit verschiedenen Wärmegraden ausgeführt und dadurch die zur Umrechnung in eine bestimmte Temperatur erforderlichen Temperaturkoeffizienten gewonnen werden können. Schliesslich ist die quantitative Bestimmung von organischen Substanzen im allgemeinen schwierig, namentlich bei stark verdünnten Lösungen, deren Diffusibilitätsverhältnisse indessen von der grössten Bedeutung sind, denn erst hier besitzt der Koeffizient, nachdem die molekularen Verhältnisse in der Lösung hinreichend einfache geworden sind, einen Wert für die verschiedenen Berechnungen. Es ist natürlicherweise experimentell unmöglich, zu stark verdünnte Lösungen zu bestimmen. Ist aber die Diffusibilität für eine Reihe verschiedener Konzentrationsgrade bestimmt, so kann

---

1) Zur Kenntnis der Kolloide. „Über Kolloidchemie".

2) Rec. des. Trav. chim. Pays-Bas. **19** (1900).

3) Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Inaug.-Diss. Upsala 1907.

man auch hier mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit einen Wert für die sogenannte unendliche Verdünnung extrapolieren. Dass ein solcher Grenzwert für die Berechnungen fixiert werden muss, geht aus dem Folgenden hervor, denn es zeigt sich, dass die Zunahme der Diffusibilität mit der Verdünnung bei verschiedenen Substanzen verschieden ist, weshalb Lösungen mit der gleichen Molekularzahl nicht ganz miteinander vergleichbar sind.

Was sowohl die früheren als auch die in den letzten Jahren [von Thovert[1]), Heimbrodt[2]) und Herzog[3])] ausgeführten Untersuchungen über die Hydrodiffusion der Nichtelektrolyte anbelangt, sind sie in den angedeuteten Hinsichten recht unvollständig. Gewöhnlich beziehen sie sich nur auf einen einzigen Konzentrationsgrad und eine Temperatur. Manchmal ist weder der eine noch die andere angegeben. Nur in Herzogs Arbeit: „Über die Diffusion der Kolloide I" sind die Einwirkungen der Konzentration und Temperatur in einem Fall berücksichtigt worden. Herzog erhielt u. a. für den Temperaturkoeffizienten des Ovalbumins den Wert $a_2 = 0{\cdot}028$. Die vorhandenen Werte sind also zu Berechnungen weniger geeignet. Aus Thoverts recht ausführlichen, nach Wieners[4]) optischer Methode angestellten Versuchen geht indessen hervor, dass $k\sqrt{M}$, oder $k^2 M = C$, wie Thovert die Gleichung ausdrückte, für eine Menge Stoffe mit verschiedenem Molekulargewicht recht konstant ist. Die Versuche, die sich auf Lösungen von der Konzentration 2,5 g pro Liter beziehen und auf 18° mit dem Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}03$ umgerechnet sind, umfassen Stoffe, deren Molekulargewicht zwischen 32 und 500 variiert. Man erhält aus ihnen als Mittelwert für $Mk^2 . 10^{10} = 59$. Die grössten Abweichungen von diesem Werte betragen allerdings 10—15%, aber 11 von den untersuchten 18 Substanzen ergaben Werte von 55—59, also eine recht gute Übereinstimmung. Was die Methode selbst betrifft, soll sie später in anderm Zusammenhang besprochen werden, soweit sie Heimbrodts Arbeit berührt. Mit Hilfe der Thovertschen Konstante und eigener Diffusionsversuche hat Herzog[5]) das Molekulargewicht des Ovalbumins berechnet. Aus den Experimenten, die sich mit einer Anzahl Kolloide befassten, ging hervor, dass die Diffusionskoeffizienten dieser Stoffe sich

[1]) Ann. chem. phys. [7] **26**, 366 (1902). — Compt. rend. **133**, 1197 (1901); **134**, 594 (1902); **135**, 579 (1902).

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1903.

[3]) Z. f. Elektroch. **13**, 32, 533 (1907).

[4]) Wied. Ann. **49**, 105 (1893).

[5]) Loc. cit.

nicht in höherem Grade voneinander unterschieden. Für Ovalbumin wurde bei 15·3° $k = 0{\cdot}054$ erhalten, welches dem von Stefan für Eiweiss aus Grahams Versuchen berechneten Werte, $k = 0{\cdot}063$ (13° bis 13·5°), fast gleich ist. Was Herzogs Versuche im übrigen anbelangt, ist bei ihnen dieselbe Anordnung angewandt, deren ich mich zur Untersuchung der Hydrodiffusion von Elektrolyten bedient habe. Die Apparate dürften jedoch für so träge diffundierende Substanzen wie die Kolloide nicht ganz geeignet gewesen sein. Im allgemeinen scheint die halbe Höhe der Schicht 1 cm überstiegen zu haben, was zur Folge gehabt hat, dass die Diffusionszeiten sehr lang, 30—60 Tage, geworden sind und dass die Temperatur währenddessen um nahezu 5° geschwankt hat. Trotz der langen Diffusionszeit ist in den meisten Fällen noch sehr wenig Substanz in der obersten Schicht vorhanden gewesen, weshalb diese im allgemeinen bei der Berechnung des Koeffizienten nicht in Anschlag gebracht worden ist. Ebenso hat die zweite Schicht oft so abweichende Resultate ergeben, dass sie weggelassen wurde. Für das Molekulargewicht des Ovalbumins wurde der Wert etwa 20000 erhalten.

Kinetische und thermodynamische Erwägungen führen ebenfalls zu dem Resultat, dass das Produkt $k\sqrt{M}$ annähernd konstant sein muss[1]). Aus dem kinetischen Ausdruck für k, den man nach der Nernstschen Theorie unmittelbar für Elektrolyte gewinnt, kann auch ein ähnlicher für undissociierte Substanzen abgeleitet werden. Denkt man sich nämlich zwei gleiche Ionen zu einem Molekül zusammengefasst, so wird:

$$k = \frac{RT}{\varepsilon^2}\mu,$$

worin $\varepsilon = 96540$ Coul.

Setzt man hier für μ den Wert $\frac{1}{2}\varepsilon^2 \frac{l}{m'v}$ ein, worin m' die Masse des einzelnen Ions (g-Äquiv.) bezeichnet, und wird m' weiter durch $\frac{1}{2}m$ und RT durch $\frac{1}{3}mv^2$ ersetzt, so erhält man:

$$k = \frac{1}{3}lv \text{ (Sek.)} = \frac{8{\cdot}64\,.\,10^4}{3}\,lv \text{ (Tage)},$$

worin v die Molekulargeschwindigkeit und l die mittlere Weglänge bedeutet.

Aber: $$v = \sqrt{\frac{2}{M}}(v_0)H\sqrt{1+\alpha t}.$$

---

[1]) van Laar, Lehrbuch der Theor. Elektrochemie. S. 94, 1907.

Da also v proportional $\frac{1}{\sqrt{M}}$ ist, muss es auch k sein (vorausgesetzt, dass l von M unabhängig ist).

Es sei ferner erwähnt, dass Sutherland[1]) einen Ausdruck für das Verhältnis zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Molekularvolumen abgeleitet hat:

$$10^6 B^{1/3} D = b + \frac{K}{B^{2/3}}.$$

In dieser empirischen Gleichung ist D der Diffusionskoeffizient, B das Volumen der Molekel in einer g-Molekel der Lösung und b und k Konstanten eines gegebenen Lösungsmittels bei einer bestimmten Temperatur. Für Wasser bei 16° ist $b = 21$ und $k = 220$.

Wenn $B^{1/3}$ gross ist, so ist:

$$10^6 B^{1/3} D = 21,$$

welche Gleichung also für Moleküle mit grossem Radius gelten würde. Hieraus erhält man z. B. für Eialbumin:

$$B = 27000.$$

Ganz unlängst hat Einstein[2]) für die Diffusion eine elementare Theorie abgeleitet, die auch auf die sogenannte Brownsche Bewegung ausgedehnt werden kann. Unter der Voraussetzung, dass das gelöste Molekül kugelrund und gross im Verhältnis zu den Molekülen des Lösungsmittels ist, gelangt Einstein zu einer Schlussgleichung, nach der, natürlich bei unendlich grosser Verdünnung, die Diffusionskoeffizienten ausser von der Temperatur hauptsächlich von der Viskosität η und dem Radius ϱ des Moleküls abhängig sein würden:

$$k = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta\varrho},$$

wo N die Zahl wirklicher Moleküle in einem g-Molekül ist. Wäre N nicht so unsicher, würde man also ϱ durch Bestimmung von k berechnen können unter der Voraussetzung, dass alle Moleküle der Lösung kugelförmig sind.

In der Molekularphysik spielt also die Diffusionserscheinung eine ausserordentlich wichtige Rolle, weil man mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten manche Eigenschaften nicht nur der Moleküle selbst, sondern auch von Mischungen verschiedener Art, von Lösungen usw. berechnen und ermitteln kann. Was z. B. die Gleichung $k\sqrt{M} = C$ betrifft, muss na-

---

[1]) A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and the Molecular Mass of Albumin. Phil. Mag. **1**, 781 (1905).

[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 17, 235 (1908).

türlich ihre Allgemeingültigkeit zuerst bewiesen und die Konstante C genau bestimmt werden, soll daraus das Molekulargewicht eines Stoffes mit leidlich grosser Wahrscheinlichkeit berechnet werden können. Im folgenden soll die ebenerwähnte Gleichung berücksichtigt werden.

Versuchsanordnung und Experimente.

Die nachfolgende experimentelle Untersuchung ist im hiesigen Laboratorium für angewandte Physik während des Jahres 1908 mit derselben Art von Apparaten und nach derselben Methode, die früher zur Untersuchung von Elektrolyten benutzt wurden, ausgeführt[1]). Um den Substanzgehalt der verschiedenen Schichten der diffundierenden Flüssigkeitssäule möglichst bequem und genau bestimmen zu können, sind anfangs nur optisch aktive Stoffe angewendet worden. Ein Umstand, der die Untersuchung der Diffusion organischer Verbindungen erschwert, ist die quantitative Analyse des Substanzgehaltes der einzelnen Schichten, die ja bei unorganischen Elektrolyten verhältnismässig leicht ist. Auch dies dürfte mit dazu beigetragen haben, dass so wenig Diffusionsversuche mit organischen Verbindungen ausgeführt worden sind. In einer früheren Arbeit wurden einige Experimente zur Gewinnung einer allgemein brauchbaren Methode mit besonderer Rücksicht auf zukünftige Diffusionsversuche zur Bestimmung des Substanzgehaltes mitgeteilt. Diese Methode gründet sich auf die Zeitmessung bei innerer Reibung der Lösungen und lieferte bei den ersten vorbereitenden Versuchen recht gute Resultate[2]). In einer späteren Arbeit werde ich sowohl auf diese wie auch auf eine andere, von Prof. E. Sundvik[3]) ausgearbeitete, auf der Lichtbrechung beruhende Methode zurückkommen. Bei den folgenden Versuchen wurden nur optisch aktive Stoffe angewandt. Die Analysen werden jedoch auch hier bei schwach drehenden Substanzen und stark verdünnten Lösungen, deren Kenntnis indes von der grössten Bedeutung wäre, etwas unsicher. Es mussten daher für sie lange Saccharimeterröhren angewandt werden, und daneben war man gezwungen, die Diffusion ziemlich weit fortschreiten zu lassen, weil die Analyse der dritten und vierten Schicht sonst recht unsicher wird.

---

[1]) Öholm, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1904).

[2]) Öholm, Über Zeitmessung bei innerer Reibung. Ein Mittel zur quantitativen Bestimmung org. Substanzen in Lösungen. Öfversigt af Finska Vet. Soc. Förh. Nr. 12, **48**, 1905—1906.

[3]) Beiträge zur quantitativen Analyse org. Gemische mit Hilfe des Refraktometers. Pharm. Zentralhalle 39, 1908.

Ein Umstand, der besonders dazu beigetragen hat, dass diese Untersuchung nicht schon früher begonnen wurde, war, wie erwähnt, der Mangel eines zu ihrer Ausführung geeigneten Platzes. Im hiesigen physikalischen Laboratorium gibt es nämlich keinen brauchbaren hinreichend tiefliegenden Keller, in dem eine konstante Temperatur erzielt werden könnte, was bei Versuchen wie diese besonders wünschenswert ist, da sich die Diffusionszeit für nicht dissociierte Substanzen in die Länge zieht und da man ausserdem voraussehen konnte, dass sich der Einfluss der Temperatur hier in noch höherem Grade geltend machen würde als bei den Versuchen mit Elektrolyten. Aus diesen ging ja unter anderm hervor, dass der Temperaturkoeffizient mit abnehmender Diffusibilität zunimmt. Um die Untersuchung zu ermöglichen, mussten daher ganz besondere Anstalten getroffen werden.

Die im folgenden mitgeteilten Experimente wurden in einem gewöhnlichen Laboratoriumszimmer ausgeführt, dessen Grösse 3·6.3·5.4·3 m beträgt und in dem die Temperatur durch folgende Anordnung ziemlich konstant erhalten werden konnte. Die Fenster des Raumes wurden mit einem doppelten Pappschirm mit einer zwischenliegenden dicken Watteschicht verschlossen und die Türspalten mit Filz verdichtet. Der Ofen, dessen Klappen mehr als zur Hälfte geschlossen wurden, wurde mittels eines gewöhnlichen Teklubrenners erhitzt, in welchem das Gas durch einen mitten in das Zimmer plazierten Thermoregulator, der auf verschiedene Temperaturen eingestellt werden konnte, geleitet wurde, und die Luft in dem Raume wurde mittels eines elektrischen Ventilators umgerührt.

Einige vorbereitende Versuche zeigten, dass man die Temperatur auf diese Weise selbst längere Zeit recht konstant erhalten konnte, im Winter auf 8—10°, im Frühjahr (April und Mai) und im Herbste (September, Oktober und November) auf 19—20°. So wurde ein genügend grosses Intervall für die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten erhalten. Der Regulator funktionierte, wie sich zeigte, gut, so dass die Wärmeausstrahlung seitens des Ofens und die Abkühlung von aussen her einander recht gut kompensierten. Nur bei ein paar Anlässen, bei den grossen äussern Wärmeschwankungen während des Frühjahres, wo auf warme Tage recht kalte Nächte folgen konnten, variierte die Zimmertemperatur um 1° während 24 Stunden. In gewöhnlichen Fällen betrugen die täglichen Variationen nur einige Zehntelgrad, und namentlich während des Herbstes 1908 wurde die Temperatur mehrere Tage völlig konstant auf ungefähr 19·7° erhalten.

Da das Zimmer infolge der beschriebenen Anordnung vollständig

dunkel war, wurde als Lichtquelle beim Füllen und Abzapfen der Gefässe eine kleine Tantallampe benutzt. Um namentlich bei diesen Manipulationen, aber auch sonst, eine direkte Wärmestrahlung auf die Apparate von aussen zu verhindern, wurden, wie es auch bei den früheren Versuchen in Stockholm geschehen war, sofort nach der Auffüllung mit Deckeln versehene Papphüllen um die Diffusionsgefässe gestellt und erst beim Abzapfen weggenommen. Was die Temperatur in dem Zimmer im übrigen anbelangt, hielt sie sich trotz der Umrührung der Luft in der Nähe des Ofens etwas höher. Die Thermometer, die an der gegenüberliegenden Aussenwand angebracht waren, zeigten stets um einige Zehntel niedrigere Wärmegrade. Die Temperatur wurde daher für jeden Apparat besonders bestimmt; und da, wie erwähnt, kleine Variationen vorkamen, wurden die Thermometer im Laufe des Tages mehrere Male abgelesen. Aus diesen Beobachtungen wurde dann das Temperaturmittel gewonnen, bei dessen Berechnung auch die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Ablesungen berücksichtigt wurden.

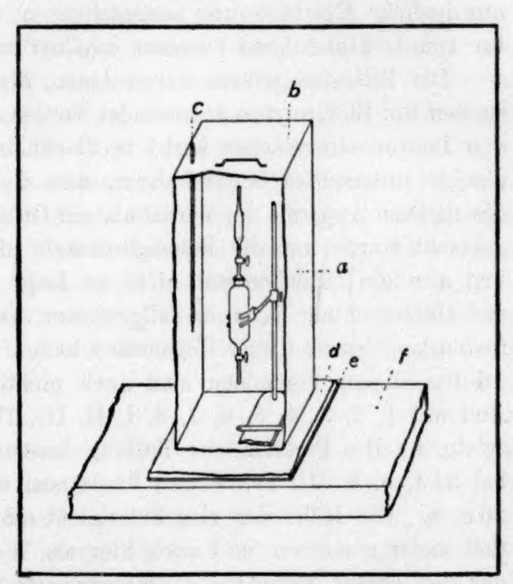


Fig. 1.

Die Apparate waren anfangs auf den Tischen befestigt. Da diese jedoch auf dem Fussboden ruhten, war die Folge, dass sie einigermassen erzitterten, sowie man sich in dem Zimmer bewegte. Die Erschütterung war zwar unbedeutend, konnte aber bei heftigeren Stössen auf den Fussboden doch namentlich an der Oberfläche des Quecksilbers bemerkt werden. Später wurde daher die Veränderung getroffen, dass zwei breite, 8 cm dicke Kieferholzbohlen kreuzweise zwischen den Wänden in das Zimmer eingesetzt und ausserdem aufwärts an diesen dicht unter der Decke mit schräglaufenden Eisenstangen befestigt wurden. Auf diese Bohlen wurden die Stative festgeschraubt, die die Apparate trugen, und bei nunmehr angestellten Versuchen ergab es sich, dass selbst bei sehr starken Stössen gegen den Fussboden keine Erschütte-

rung mehr eintrat. Um dazu die Wirkung der geringen Erschütterung aufzuheben, welche entstehen konnte, wenn die Papphülle nach dem Auffüllen um den Apparat gestellt wurde, wurde um und unter das Stativ beim Festschrauben eine 1 cm dicke Watteschicht gelegt, die auf einer darunter geschobenen Pappscheibe ruhte. Die umstehende Fig. 1 veranschaulicht die Aufstellung. Der vordere Teil der Papphülle ist weggelassen, um die Stellung des Diffusionsgefässes zu verdeutlichen. *a* ist die Papphülle und *b* ihr Deckel, *c* das Thermometer, *d* die Watteschicht, *e* die Pappscheibe und *f* die Bohle.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich wird, war das Thermometer durch ein Loch im Deckel eingesetzt, so dass die Ablesungen vorgenommen werden konnten, ohne dass die Papphülle berührt zu werden brauchte. Infolge dieser Vorsichtsmassregeln waren die Apparate während der Diffusionszeit ziemlich gut gegen Störungen von aussen geschützt. Es war nicht nur jegliche Erschütterung ausgeschlossen, sondern auch die Temperatur konnte hinreichend konstant erhalten werden.

Die Diffusionsgefässe waren denen, die bei meinen früheren Versuchen mit Elektrolyten angewendet wurden, durchaus gleich und waren von Instrumentenmacher Kahl in Stockholm angefertigt worden. Der einzige Unterschied bestand darin, dass das Diffusionsgefäss selbst für die meisten Apparate im Verhältnis zur Grösse der Pipette etwas weiter gemacht wurde, um die Flüssigkeitssäule niedriger erhalten zu können und also die Diffusionszeit nicht zu lange ausdehnen zu müssen, da die Untersuchung jetzt im allgemeinen Substanzen mit kleinen Diffusionskoeffizienten zum Gegenstand hatte. Die Apparate — im ganzen 16 (bei diesen Versuchen sind noch nicht alle gebraucht worden) — sind mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, I, II, III, IV, V, VI, VII und VIII bezeichnet. Die Pipetten zur Füllung fassten bei 1, 2, I und II 5 ccm, bei 3, 4, 5, 6, III, IV, V und VI 10 ccm und bei 7, 8, VII und VIII 20 ccm. Die Höhe der vier Flüssigkeitsschichten wurde mit dem Kathetometer gemessen, und auch hier als Wert für *h* die mittlere Höhe der drei oberen Schichten angenommen, da die Höhe der ersten Schicht durch Messung an der konvexen Quecksilberfläche nur unsicher ermittelt werden konnte. Die Höhenmessungen ergaben auch, dass die Gefässe hinreichend zylindrisch waren. Wegen dieser Bestimmungen vgl. man im übrigen meine Abhandlung[1]). Als Resultate der Messungen wurden für die verschiedenen Apparate folgende Werte von $\left(\frac{h}{2}\right)^2$ erhalten:

[1]) Elektrolyters hydrodiffusion. Akad. afhandling. Helsingfors 1902.

1.	0·06760	5.	0·073713	I.	0·06760	V.	0·04726276
2.	0·073984	6.	0·077284	II.	0·06930	VI.	0·0464403
3.	0·163216	7.	0·297025	III.	0·078036	VII.	0·0849723
4.	„	8.	0·29160	IV.	0·0740	VIII.	0·094249.

Die zur Untersuchung angewandten Substanzen waren alle ausser dem Rohrzucker bestes Kahlbaumsches Fabrikat. Eine weitere Reinigung und Umkristallisierung wurde nicht mit ihnen vorgenommen. Der Rohrzucker war aus der Zuckerfabrik Tölö (Helsingfors) bezogen und erwies sich bei der Analyse als ausserordentlich rein. Die übrigen Stoffe wurden nur auf Anwesenheit unorganischer Bestandteile durch Verbrennung untersucht. Bei grösserem Elektrolytengehalt konnten nämlich die stärker diffundierenden Salzmoleküle und Ionen im Anfang teilweise den Nichtelektrolyt aus der Bodenschicht mitschleppen und dadurch dessen Diffusion beschleunigen. Anderseits aber wirkt eine elektrolytische Verunreinigung, wenigstens wenn sie sich gleichmässig in der ganzen diffundierten Flüssigkeitsmasse verteilt hat, hemmend auf die Beweglichkeit des Nichtelektrolytes, was aus Arrhenius'[1]) Untersuchung über den Einfluss fremder gelöster Leiter auf die Diffusionsgeschwindigkeit hervorgeht. So fand Arrhenius z. B. eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten des Rohrzuckers um 12·7 %, wenn $^1/_2$-norm. Zuckerlösung in 1-norm. *NaCl* statt in reines Wasser diffundieren durfte. Bei den erwähnten Verbrennungsanalysen wurden jedoch nur Spuren von Asche von dem Milchzucker und der Raffinose erhalten. Maltose und Dextrin enthielten 0·1—0·3 %. Eine so geringe Verunreinigung kann nicht in messbarem Grad auf die Diffusibilität einwirken, weshalb die Stoffe wenigstens in diesen Versuchen als elektrolytfrei betrachtet werden durften.

Um eine Vorstellung von dem Einfluss der Konzentration auf die Diffusionsgeschwindigkeit zu gewinnen, wurden Versuche mit Lösungen von weit auseinanderliegenden Konzentrationsgraden angestellt; für Rohrzucker z. B. von 2- bis 0·075-norm. Bodenlösung. Von andern Substanzen wiederum, wie Milchzucker und Raffinose, konnten infolge ihrer Schwerlöslichkeit nur verdünnte Lösungen angewandt werden. Im allgemeinen wurden zuerst die am meisten konzentrierten Lösungen durch Abwägen hergestellt und daraus die übrigen durch Verdünnung gewonnen. Die Lösung der Maltose war stark gelbgefärbt. Nach der Filtration wurde sie jedoch recht klar und durchsichtig. Was die Dextrinlösung betrifft, hatte sie ein etwas milchiges Aussehen und wurde anfangs auch durch Filtration nicht klar. Nachdem sie 24 Stunden

[1]) Loc. cit.

gestanden hatte, setzte sich jedoch dieser fein verteilte Niederschlag als wolkige Masse dicht über dem Boden des Gefässes ab, wobei die oberhalb befindliche klare Lösung abdekantiert und filtriert werden konnte. Angestellte Versuche zeigten, dass die Trübung weder irgend einen Einfluss auf das optische Drehungsvermögen der Lösung ausübte, noch den Verlauf der Diffusion störte. Da auch die übrigen Lösungen (diese Bemerkung gilt nur für die durch Abwägen zubereiteten konzentriertesten) in den meisten Fällen vor der Anwendung filtriert und, um der Entstehung von Bakterien vorzubeugen, für die einzelnen Versuchsserien neue Lösungen hergestellt werden mussten, sind die angegebenen Normalitäten nicht ganz genau. Wie auch aus den optischen Messungen hervorgeht, bestand jedoch keine grössere Abweichung von den angeführten Werten. Die Diffusionskoeffizienten der Lösungen können übrigens vorläufig nicht mit so grosser Genauigkeit bestimmt werden, dass es von Bedeutung wäre, ihre Normalität z. B. mit einer Genauigkeit von zwei Dezimalen festzustellen. Hier handelte es sich ja auch vor allem darum, zu konstatieren, welchen Einfluss die Verdünnung selbst auf die Diffusibilität ausübte. Die absoluten Werte waren weniger von Belang.

Da die Untersuchung unter anderm das Ziel verfolgte, das Molekulargewicht des Dextrins zu bestimmen, ist bezüglich der Lösungen dieses Stoffes folgendes zu beachten. Letztere sind unter der Voraussetzung hergestellt, dass n in der Formel $(C_6H_{10}O_5)n$ gleich 1 ist. Für die konzentrierteste sogenannte 1-norm. Lösung wurden also 162·1 g pro Liter Lösung abgewogen. Auf diese Weise haben wir die im folgenden angegebenen Normalitäten für die Dextrinlösungen aufzufassen.

Da sämtliche angewandten Substanzen, wie erwähnt, optisch aktiv waren, wurde der Stoffgehalt in den einzelnen Schichten teils mit einem Schmidt-Haenschschen Saccharimeter, teils mit einem Halbschattenpolarimeter bestimmt, welche Apparate mir der Vorstand des chemischen Laboratoriums, Prof. Aschán, gütigst zur Verfügung stellte. In den nachfolgenden Tabellen sind die Substanzmengen nur in Graden angegeben, da ja bei der Berechnung der Diffusibilität lediglich das relative Verhältnis zwischen dem Substanzgehalt der einzelnen Schichten in Betracht kommt. Die optischen Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und zwar kamen dabei verschieden 2·5, 5, 10 und 20 cm lange Röhren zur Anwendung, je nach der optischen Aktivität der Stoffe und den Flüssigkeitsquantitäten, die gerade verfügbar waren. Die Pipetten der Gefässe fassten ja entweder 5, 10 oder 20 ccm. Bei einem Versuche wurde jedoch zur Analyse aller vier Schichten

stets ein und dieselbe Röhre benutzt. Was die Füllung und Abzapfung der Gefässe und die Berechnung der Diffusionszeit für die verschiedenen Schichten anbelangt, siehe meine Abhandlung[1]).

Der Raumersparnis halber sind nur einige Versuche im Detail angeführt, und die Tabellen sind später in etwas verkürzter Form aufgestellt worden, wobei G den Apparat bezeichnet. Mit jeder Konzentration wurden zur Kontrolle mindestens zwei Bestimmungen ausgeführt.

In den nachstehenden Tabellen sind angegeben die Reihenfolge der Versuche, der Apparat und die Länge des Polarisationsrohres.

N' bezeichnet die Drehung der ursprünglich aufgefüllten Lösung in Graden und

N ist die Summe der n-Werte für die verschiedenen Schichten nach der Diffusion,

n' die Zahlen in der Kolumne n, umgerechnet unter der Voraussetzung, dass die Schlusssumme 10000 ist,

x die aus Kawalkis Tabellen berechneten Werte von $\frac{h'^2}{k'd}$ für die entsprechenden Werte von n, wo h' die halbe Höhe der Diffusionsschicht und d die Diffusionszeit innerhalb 24 Stunden,

d die Diffusionszeiten der einzelnen Schichten in 24 Stunden,

k die berechneten Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Schichten,

p der Wahrscheinlichkeitsgrad der vorhergehenden Koeffizienten.

Diese Zahlen werden aus den ebenerwähnten Tabellen berechnet.

kp das Produkt dieser Grössen,

k' das arithmetische Mittel aus den Werten für k und $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$ der schliessliche Wert des Diffusionskoeffizienten in $\frac{\text{qcm}}{\text{Tage}}$.

I. Rohrzucker, 2-norm.

1. Apparat 5. 10 cm Rohr.

$N = 68{\cdot}2$. $N' = 136$. $t = 11{\cdot}5^\circ$. $\Delta t = \pm 0{\cdot}4^\circ$.

n	n'	x	d	k	p	kp
40·0	2941	0·0695	5·029	0·215	154	33·110
36·2	2662	0·0659	5·038	0·226	54	13·204
31·4	2309	0·0710	5·047	0·210	64	13·440
28·4	2088	0·0674	5·074	0·221	136	30·056

$$k' = 0{\cdot}218. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}220.$$

[1]) Loc. cit. Akademisk afhandling.

2. Apparat 1. 5 cm Rohr.

$N = 68{\cdot}5$. $N' = 68{\cdot}9$. $t = 10{\cdot}7^{\circ}$. $\varDelta t = \pm 0{\cdot}4^{\circ}$.

n	n'	x	d	k	p	kp
21·7	3149	0·0841	3·970	0·203	165	33·495
18·9	2744	0·0801	3·973	0·213	64	13·632
15·4	2235	0·0833	3·976	0·205	71	14·555
12·9	1872	0·0829	3·976	0·206	163	33·578

$k' = 0{\cdot}207$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}206$.

3. Apparat 5. 10 cm Rohr.

$N = 68{\cdot}2$. $N' = 135{\cdot}9$. $t = 11{\cdot}2^{\circ}$. $\varDelta t = \pm 0{\cdot}2^{\circ}$.

44·2	3253	0·0914	3·970	0·207	171	35·397
37·6	2766	0·0842	3·975	0·225	64	14·400
29·5	2171	0·0939	3·980	0·201	73	14·673
24·6	1810	0·0873	3·980	0·216	163	35·208

$k' = 0{\cdot}212$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}212$.

II. Rohrzucker, 1·5-norm.

1. Apparat 2. 5 cm Rohr.

$N = 45{\cdot}8$. $N' = 46{\cdot}0$. $t = 11{\cdot}2^{\circ}$. $\varDelta t = -0{\cdot}3^{\circ}$.

15·5	3370	0·0999	3·230	0·232	171	39·672
13·0	2826	0·0950	3·235	0·244	67	16·348
9·85	2141	0·0990	3·240	0·234	73	17·082
7·65	1663	0·0982	3·240	0·236	165	38·940

$k' = 0{\cdot}236$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}235$.

2. Apparat 6. 10 cm Rohr.

$N = 91{\cdot}2$. $N' = 90{\cdot}7$. $t = 11{\cdot}2^{\circ}$. $\varDelta t = -0{\cdot}5^{\circ}$.

30·9	3407	0·1026	3·240	0·235	172	40·420
25·8	2845	0·0989	3·245	0·243	67	16·281
19·1	2106	0·1051	3·250	0·230	73	16·790
14·9	1642	0·0998	3·250	0·241	165	39·765

$k' = 0{\cdot}237$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}237$.

III. Rohrzucker, 1-norm.

1. Apparat 6. 10 cm Rohr.

$N = 34{\cdot}0$. $N' = 68$. $t = 11{\cdot}3^{\circ}$. $\varDelta t = \pm 0{\cdot}4^{\circ}$.

20·8	3059	0·0778	4·042	0·248	154	38·192
18·4	2706	0·0735	4·050	0·263	64	16·832
15·4	2265	0·0784	4·059	0·246	64	15·744
13·4	1970	0·0759	4·059	0·253	150	37·950

$k' = 0{\cdot}253$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}252$.

2. Apparat 2. 5 cm Rohr.

$N = 34$. $N' = 34$. $t = 11{\cdot}5^\circ$. $\Delta t = \pm 0{\cdot}2^\circ$.

n	n'	x	d	k	p	kp
10·1	2970	0·0716	4·014	0·261	154	40·194
9·2	2706	0·0735	4·019	0·255	64	16·320
7·8	2295	0·0733	4·023	0·255	64	16·320
6·9	2029	0·0716	4·023	0·260	150	39·000

$k' = 0{\cdot}258$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}259$.

IV. Rohrzucker, 0·5-norm.

1. Apparat 3. 10 cm Rohr.

$N = 34$. $N' = 33{\cdot}9$. $t = 11{\cdot}2^\circ$. $\Delta t = +0{\cdot}3^\circ$.

12·3	3628	0·1198	5·000	0·274	175	47·950
10·0	2950	0·1193	5·007	0·274	60	16·440
6·8	2006	0·1233	5·014	0·265	76	20·140
4·8	1416	0·1177	5·014	0·277	156	43·212

$k' = 0{\cdot}272$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}273$.

2. Apparat 7. 20 cm Rohr.

$N = 67{\cdot}8$. $N' = 67{\cdot}7$. $t = 11{\cdot}4^\circ$. $\Delta t = +0{\cdot}5^\circ$.

29·0	4283	0·1803	6·000	0·276	323	89·148
21·1	3117	0·1690	6·018	0·290	75	21·750
11·6	1714	0·1819	6·032	0·272	156	42·432
6·0	886	0·1753	6·032	0·282	241	67·962

$k' = 0{\cdot}280$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}278$.

V. Rohrzucker, 0·25-norm.

1. Apparat 4. 10 cm Rohr.

$N = 17{\cdot}0$. $N' = 17{\cdot}0$. $t = 11{\cdot}0^\circ$. $\Delta t = \pm 0{\cdot}5^\circ$.

6·15	3618	0·1189	5·000	0·280	175	49·000
5·0	2940	0·1170	5·005	0·285	60	17·100
3·45	2030	0·1189	5·011	0·281	76	21·356
2·4	1412	0·1181	5·011	0·283	156	44·148

$k' = 0{\cdot}282$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}282$.

2. Apparat 8. 20 cm Rohr.

$N = 33{\cdot}9$. $N' = 33{\cdot}8$. $t = 11{\cdot}4^\circ$. $\Delta t = \pm 0{\cdot}5^\circ$.

14·05	4156	0·1674	5·998	0·290	323	93·670
10·6	3136	0·1743	6·012	0·279	75	20·925
6·0	1776	0·1701	6·024	0·285	156	44·460
3·15	932	0·1674	6·024	0·290	241	69·890

$k' = 0{\cdot}286$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}288$.

VI. Rohrzucker, 0·1-norm.

1. Apparat 3. 10 cm Rohr.

$N = 6·8$. $N' = 6·8$. $t = 11·5°$. $\Delta t = \pm 0·4°$.

n	n'	x	d	k	p	kp
2·45	3600	0·1175	4·732	0·295	175	51·625
1·97	2900	0·1090	4·738	0·317	68	21·556
1·40	2059	0·1136	4·741	0·304	73	22·192
0·98	1441	0·1155	4·741	0·299	167	49·933

$k' = 0·304$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0·301$.

2. Apparat 7. 20 cm Rohr.

$N = 13·6$. $N' = 13·7$. $t = 11·2°$. $\Delta t = \pm 0·4°$.

5·8	4233	0·1751	5·750	0·296	323	95·608
4·3	3139	0·1788	5·760	0·290	75	21·750
2·4	1752	0·1738	5·770	0·297	156	48·332
1·2	876	0·1767	5·770	0·292	241	70·372

$k' = 0·294$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0·295$.

VII. Rohrzucker, 0·075-norm.

1. Apparat 8. 20 cm Rohr.

$N = 9·25$. $N' = 9·30$. $t = 11·0°$. $\Delta t = \pm 0·3°$.

3·95	4248	0·1767	5·720	0·289	323	93·347
2·90	3118	0·1694	5·730	0·301	75	22·575
1·60	1720	0·1807	5·740	0·281	156	43·836
0·85	914	0·1714	5·740	0·297	241	71·577

$k' = 0·292$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0·291$.

2. Apparat 4. 10 cm Rohr.

$N = 4·6$. $N' = 4·5$. $t = 11·5°$. $\Delta t = \pm 0·4°$.

1·60	3556	0·1141	4·705	0·310	172	53·320
1·32	2933	0·1154	4·710	0·306	68	20·808
0·93	2066	0·1123	4·717	0·314	73	22·922
0·65	1445	0·1155	4·717	0·306	167	51·102

$k' = 0·309$. $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0·308$.

	norm.	G.	t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
Milchzucker	0·2	3	9·5	− 0·5	0·275	0·272
„	„	7	„	„	0·268	0·270
„	0·1	4	9·0	± 0·3	0·272	0·273
„	„	8	9·5	+ 0·5	0·275	0·272

	norm.	*G.*	*t*	*Δt*	*k'*	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
Maltose	0·5	1	9·0	— 1·5	0·247	0·243
„	„	5	9·6	± 0·5	0·247	0·246
„	„	4	10·2	± 1·0	0·251	0·251
„	0·25	2	9·1	+ 0·5	0·256	0·255
„	„	5	10·2	„	0·280	0·285
„	„	6	9·8	± 0·4	0·260	0·258
„	0·1	8	10·1	— 0·5	0·275	0·275
Raffinose	0·25	3	11·0	± 0·5	0·234	0·235
„	„	1	10·8	+ 0·5	0·232	0·230
„	0·125	2	10·0	„	0·230	0·231
„	„	4	11·0	± 0·5	0·238	0·237
„	0·1	5	11·0	„	0·240	0·238
„	„	6	11·1	— 0·6	0·243	0·242
„	0·075	7	10·87	— 0·5	0·249	0·244
„	„	8	„	„	0·241	0·239
„	0·05	7	9·6	± 0·5	0·231	0·232
„	„	8	„	„	0·239	0·237
Dextrin	1	1	10·2	— 0·6	0·068	0·067
„	„	2	9·9	± 0·5	0·069	0·0684
„	0·5	4	8·95	„	0·068	0·068
„	0·25	6	9·4	„	0·0766	0·0757
„	0·25	5	9·5	+ 0·4	0·0743	0·0742
„	0·1	3	„	+ 0·5	0·0781	0·0780
„	„	4	„	„	0·076	0·0761
„	0·075	8	„	„	0·076	0·076
„	„	7	9·9	„	0·077	0·0782
Arabinose	0·5	5	9·4	± 0·5	0·370	0·363
„	„	6	„	„	0·380	0·367
„	0·25	VII	9·5	„	0·409	0·394
„	„	III	9·3	„	0·399	0·382
„	0·1	8	8·6	± 0·3	0·398	0·400
„	„	7	8·5	„	0·381	0·381
Nikotin	1·0	1	9·5	± 0·4	0·241	0·241
„	„	2	9·3	„	0·233	0·231
„	0·5	4	9·2	± 0·5	0·315	0·309
„	„	3	9·4	„	0·330	0·326
„	0·1	7	9·3	± 0·6	0·389	0·384
„	„	8	9·4	„	0·392	0·391

Die vorstehenden Messungen sind, wie man sieht, im Winter ausgeführt worden, wo die Temperatur des Zimmers auf etwa 9° erhalten werden konnte. Zwecks Feststellung der Temperaturkoeffizienten wurden auch jetzt mit verschiedenen Normalitäten während des Frühjahres und Herbstes, wo die Temperatur auf etwa 20° erhalten wurde, weitere Bestimmungen gemacht. Es war nämlich von besonderem Interesse nun

zu ermitteln zu suchen, wie gross der Einfluss der Temperatur auf die Diffusibilität ziemlich träge diffundierender, nichtelektrolytischer Substanzen war, da eine frühere Untersuchung an die Hand gegeben hatte, dass der Temperaturkoeffizient der Elektrolyte nicht konstant ist, sondern mit steigender Diffusibilität abnimmt, ein Verhalten, das auch zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und ihrem Temperaturkoeffizienten statthat.

Es ergaben sich alsdann folgende Werte für α[1]):

HCl	α = 0·019
KOH	„ = 0·021
NaOH	„ = 0·023
KCl	„ = 0·0235
KJ	„ = 0·025
LiCl	„ = 0·027
CH_3COOH	„ = 0·028.

Dagegen zeigte es sich, dass die Konzentration keinen nennenswerten Einfluss auf die α-Werte ausübte.

Diese Bestimmungen folgen nachstehend.

I. Rohrzucker, 2-norm.

1. Apparat 2. 5 cm Rohr.

$N = 67·0$. $N' = 67·2$. $t = 19·7°$. $\Delta t = \pm 0·1°$.

n	n'	x	d	k	p	kp
25·9	3854	0·1386	2·058	0·263	170	44.71
19·8	2946	0·1184	2·068	0·306	60	18·36
12·9	1920	0·1397	2·078	0·259	76	19·68
8·6	1280	0·1300	„	0·278	149	41·42

$$k' = 0·276. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0·273.$$

2. Apparat 5. 10 cm Rohr.

$N = 67·0$. $N' = 67·3$. $t = 19·7°$. $\Delta t = +0·1°$.

n	n'	x	d	k	p	kp
51·5	3826	0·1361	2·063	0·270	170	45·90
40·3	2994	0·1296	2·075	0·281	55	16·45
25·8	1917	0·1403	2·087	0·260	76	19·76
17·0	1263	0·1316	„	0·276	149	41·12

$$k' = 0·272. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0·271.$$

II. Rohrzucker, 1-norm.

1. Apparat 1. 5 cm Rohr.

$N = 33·3$. $N' = 33·15$. $t = 19·7°$. $\Delta t = \pm 0·5°$.

n	n'	x	d	k	p	kp
11·92	3596	0·1172	1·813	0·319	175	55·825
9·63	2905	0·1100	1·823	0·337	68	22·916

[1]) Öholm, loc. cit.

n	n'	x	d	k	p	kp
6·75	2036	0·1178	1·827	0·315	76	23·914
4·85	1463	0·1138	„	0·326	156	50·856

$$k' = 0{\cdot}324.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}323.$$

2. Apparat 3. 10 cm Rohr.

$N = 65{\cdot}5.$ $N' = 65{\cdot}2.$ $t = 19{\cdot}8^{\circ}.$ $\Delta t = 0{\cdot}5^{\circ}.$

27·0	4141	0·1655	3·100	0·320	323	103·36
19·95	3060	0·1480	3·111	0·356	48	17·088
11·55	1772	0·1695	3·125	0·309	156	48·204
6·7	1027	0·1565	„	0·335	139	46·565

$$k' = 0{\cdot}330.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}323.$$

III. Rohrzucker, 0·5-norm.

1. Apparat 2. 5 cm Rohr.

$N = 16{\cdot}55.$ $N' = 16{\cdot}5.$ $t = 19{\cdot}8^{\circ}.$ $\Delta t = \pm 0{\cdot}2^{\circ}.$

5·9	3576	0·1156	1·813	0·355	172	61·060
4·85	2939	0·1168	1·819	0·353	60	21·180
3·35	2030	0·1189	1·823	0·346	76	26·296
2·40	1455	0·1144	„	0·360	156	56·160

$$k' = 0{\cdot}353.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}354.$$

2. Apparat 4. 10 cm Rohr.

$N = 32{\cdot}5.$ $N' = 32{\cdot}4.$ $t = 20^{\circ}.$ $\Delta t = +0{\cdot}2^{\circ}.$

13·0	4012	0·1529	3·092	0·352	167	58·784
9·9	3056	0·1467	3·104	0·365	48	17·520
6·05	1867	0·1501	3·117	0·356	80	28·480
3·45	1065	0·1522	„	0·344	139	47·816

$$k' = 0{\cdot}354.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}352.$$

IV. Rohrzucker, 0·25-norm.

1. Apparat 5. 10 cm Rohr.

$N = 16{\cdot}2.$ $N' = 16{\cdot}1.$ $t = 20{\cdot}2^{\circ}.$ $\Delta t = \pm 0{\cdot}3^{\circ}.$

5·6	3478	0·1081	1·821	0·381	172	65·532
4·73	2938	0·1165	1·826	0·353	60	21·180
3·35	2080	0·1098	1·834	0·373	73	27·229
2·42	1504	0·1105	„	0·370	167	61·790

$$k' = 0{\cdot}369.\quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}372.$$

2. Apparat 6. 10 cm Rohr.

$N = 16{\cdot}0.$ $N' = 15{\cdot}85.$ $t = 19{\cdot}8.$ $\Delta t = \pm 0{\cdot}4^{\circ}.$

5·68	3583	0·1162	1·827	0·368	175	64·400
4·70	2966	0·1230	1·835	0·348	60	22·880

n	n'	x	d	k	p	kp
3·22	2032	0·1185	1·848	0·357	76	27·132
2·25	1419	0·1175	„	0·360	156	56·160

$$k' = 0{\cdot}358. \quad \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{\cdot}365.$$

	norm.	G	t	Δt	k'	$\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$
Milchzucker	0·2	8	19·6	± 0·2	0·355	0·355
„	0·1	7	„	+ 0·1	0·371	0·370
Maltose	0·5	1	19·3	± 0·3	0·323	0·319
„	„	2	19·4	± 0·2	0·334	0·333
„	0·25	5	19·5	„	0·342	0·340
„	„	3	19·6	± 0·1	0·358	0·356
„	0·1	6	19·6	„	0·357	0·361
„	„	4	19·5	± 0·2	0·360	0·357
Raffinose	0·25	2	19·6	„	0·281	0·277
„	„	4	19·8	„	0·298	0·294
„	0·1	5	19·3	„	0·298	0·299
„	„	7	20·0	± 0·5	0·320	0·318
„	0·05	6	19·3	± 0·3	0·295	0·295
„	„	8	20·0	± 0·6	0·315	0·318
Dextrin	1	1	19·5	— 0·5	0·0936	0·0928
„	1	3	19·7	± 0·4	0·0920	0·0914
„	0·5	2	19·6	— 0·5	0·0987	0·0981
„	„	4	19·7	— 0·4	0·102	0·100
„	0·25	5	19·7	„	0·0968	0·0967
„	„	7	19·9	± 0·1	0·102	0·104
„	0·1	6	19·8	„	0·106	0·1019
„	„	8	19·9	± 0·2	0·102	0·102
Arabinose	0·5	4	20·2	— 0·7	0·561	0·561
„	„	3	„	„	0·552	0·548
„	0·1	7	19·9	— 0·2	0·607 ?	0·600 ?
Nikotin	1·0	1	20·1	— 0·4	0·285	0·270
„	„	3	20·0	„	0·276	0·276
„	0·5	2	20·1	„	0·373	0·373
„	„	4	19·95	± 0·03	0·372	0·364
„	0·1	5	20·1	± 0·5	0·476	0·485
„	„	7	19·6	± 0·2	0·436	0·429

Die ausgeführten Experimente zeigen nun mit aller Deutlichkeit, dass diese Methode, die früher mit gutem Erfolg bei Elektrolyten angewendet worden ist, auch ausserordentlich zweckmässig und zuverlässig ist, wenn die Untersuchung sich auf die Diffusion von Nichtelektrolyten bezieht. Was die Werte für die einzelnen Flüssigkeitsschichten anbelangt, gelten für sie auch hier dieselben Bemerkungen, die schon früher sowohl von Kawalki als von mir gemacht worden

sind, und wenn sich grössere Abweichungen vom Mittelwert für k gezeigt haben, so sind sie fast ausnahmslos in der zweiten Schicht aufgetreten wegen der geringen Stoffvariation in derselben. Bei der Berechnung ist jedoch auch diese Schicht stets einbegriffen worden, weil der schliessliche Wert des Diffusionskoeffizienten aus der Gleichung $\frac{\Sigma kp}{\Sigma p}$ berechnet worden ist. Gleichartige Versuche, die ungefähr bei derselben Temperatur und mit verschiedenen Apparaten ausgeführt wurden, haben im allgemeinen recht gut miteinander übereinstimmende Werte geliefert.

Der Einfluss der Temperatur.

Was zunächst den Einfluss der Temperatur auf die Diffusibilität der untersuchten Substanzen betrifft, findet man nach den Resultaten, zu denen die Messungen bei 9 und 20° geführt haben, dass er im allgemeinen bedeutend grösser ist als bei den Elektrolyten. In der nachstehenden Tabelle sind die nach der Nernstschen Formel berechneten Temperaturkoeffizienten α angeführt.

Substanz		α	Mittelwert
Rohrzucker	2-norm.	0·033	0·032
„	1-norm.	0·032	
„	0·5-norm.	0·033 —	
„	0·25-norm.	0·032	
Milchzucker	0·2-norm.	0·031 +	0·032
„	0·1-norm.	0·032	
Maltose	0·5-norm.	0·033	0·032
„	0·25-norm.	0·032	
„	0·1-norm.	0·032	
Arabinose	0·5-norm.	0·044	0·044
Raffinose	0·25-norm.	0·030	0·032
„	0·1-norm.	0·032	
„	0·05-norm.	0·034	
Dextrin	1-norm.	0·038	0·035
„	0·5-norm.	0·036	
„	0·25-norm.	0·033	
„	0·1-norm.	0·033	
Nikotin	1-norm.	0·015	0·016
„	0·5-norm.	0·015	
„	0·1-norm.	0·019	

Der Temperaturkoeffizient α weist also einen Wert $= 0·032$ auf bei Rohrzucker, Milchzucker, Maltose und Raffinose, die auch ungefähr gleich grosse Diffusionskoeffizienten haben. Bei Dextrin ist er etwas grösser, und hier ist auch die Diffusibilität bedeutend geringer. Soviel man nach den Versuchen urteilen kann, treten Abweichungen bei Arabinose und Nikotin auf, denn bei diesen hätte man in bezug auf die

Grösse des Diffusionskoeffizienten den Wert $\alpha = 0{\cdot}03$ erwartet. Die Abweichung kann darauf beruhen, dass die Versuche bei höherer Temperatur unter ungünstigen Verhältnissen ausgeführt wurden. Es ist daher möglich, dass sie nicht ganz zuverlässig sind. Bei Gelegenheit werden wir diese Messungen wiederholen. Was übrigens das Nikotin betrifft, lässt es sich bei diesen Versuchen nicht ganz mit den andern Substanzen vergleichen, weil es als organische Base teilweise dissociiert ist, was auch aus den Leitungsbestimmungen hervorging. Im allgemeinen dürfte jedoch der Schluss gezogen werden können, dass der Diffusionstemperaturkoeffizient mit abnehmender Diffusibilität steigt. Darauf weisen auch die Messungen von Herzog hin. Was das Verhalten des Temperaturkoeffizienten zur Konzentration der Lösung betrifft, sollte man eine Abnahme desselben mit steigender Verdünnung erwarten, weil der genannte Koeffizient bei der inneren Reibung ein solches Verhalten zeigt[1]). Eine deutliche Abnahme ist indes nur bei Dextrin konstatiert worden. Die Messungen sind wahrscheinlich zu ungenau, als dass eine solche kleine Veränderung hervorträte, weshalb die oben angegebenen Mittelwerte aus allen für die Untersuchung in Betracht kommenden Konzentrationsgraden bei der nachfolgenden Umrechnung der Diffusionskoeffizienten auf 20° benutzt worden sind.

Der Einfluss der Konzentration.

Aus den Koeffizientenwerten für 9° wie für 19° geht hervor, dass die Diffusibilität ausnahmslos mit der Verdünnung wächst. Um jedoch volle Gewissheit über den Einfluss der Konzentration zu gewinnen, sind sämtliche experimentellen Resultate mit den früher angegebenen Temperaturkoeffizienten auf einen bestimmten Wärmegrad umgerechnet worden. Dies war auch notwendig, um einen brauchbaren Wert für die Konstante C in der Gleichung $k\sqrt{M} = C$ zu erhalten. Dass hierzu 20° gewählt wurde, beruht teils darauf, dass dieser Wärmegrad der einen der Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden, sehr nahe liegt und teils darauf, dass ich für eine künftige Vergleichung die innere Friktion der angewandten Lösungen früher unter anderm bei diesem Wärmegrad bestimmt hatte. Die in nachstehender Tabelle unter Arabinose und Nikotin in Klammern angegebenen Werte sind unter der Voraussetzung, dass $\alpha = 0{\cdot}03$ ist, berechnet.

---

[1]) **Öholm: Über die innere Reibung von Wasserlösungen einiger Nichtelektrolyte. Öfversigt af Finska Vet. Soc. Förhandlingar XLVII, 1904—1905. Nr. 11.**

Die Diffusionskoeffizienten bei 20°.

Norm.	Rohr-zucker	Milch-zucker	Maltose	Raf-finose	Dextrin	Arabinose		Nikotin	
0·05				0·311					
0·075	0·378			0·311	0·104				
0·1	0·380	0·369	0·364	0·308	0·103	0·569	(0·525)	0·456	(0·511)
0·125				0·304					
0·2		0·361							
0·25	0·369		0·348	0·297	0·1017	0·552	(0·512)		
0·5	0·355		0·328		0·0983	0·520	(0·481)	0·370	(0·418)
1·0	0·325				0·0924			0·273	(0·311)
1·5	0·301								
2·0	0·275								

Auf Grund der obenstehenden Diffusionskoeffizienten sind die Kurven auf Fig. 2 gezeichnet, wobei die Konzentrationen die Abszissen und die entsprechenden Koeffizienten die Ordinaten sind. Die in Klammern gesetzten Ordinaten beziehen sich auf das Dextrin.

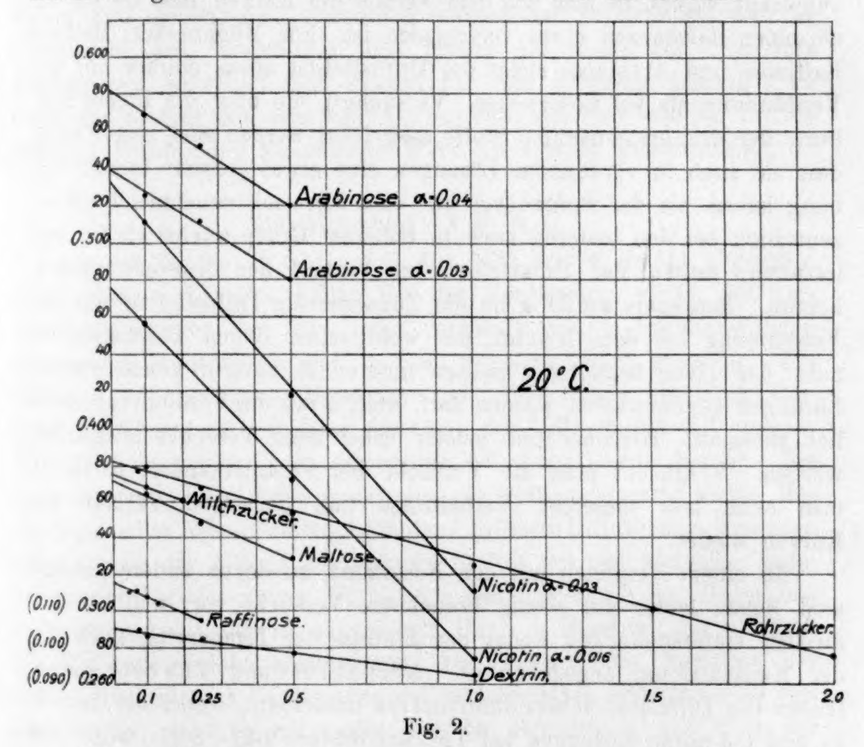


Fig. 2.

Sowohl aus der Tabelle wie aus dem Verlauf der Kurven erhellt, dass der Diffusionskoeffizient, wie bereits hervorgehoben, in allen untersuchten Fällen mit der Verdünnung wächst und dass dieser Zuwachs,

soviel man aus den Kurven schliessen kann, linear ist. Einen solchen linearen Verlauf zeigen auch Thoverts[1]) Bestimmungen bezüglich des Rohrzuckers und diejenigen Heimbrodts[2]) betreffend Harnstoff und Glyzerin bei verschiedenen Konzentrationsgraden. Die Veränderung der Diffusibilität mit dem Substanzgehalt bei Nichtelektrolyten weicht also von derjenigen der Elektrolyte darin ab, dass für die letzteren Kurven erhalten werden, welche Minimalwerte — entsprechend verschieden konzentrierten Lösungen für die einzelnen Substanzen — durchlaufen[3]). Dass Heimbrodt und einige andere Experimentatoren einen mit der Verdünnung stetig abnehmenden Wert für k, z. B. bei HCl gefunden haben, ist eigentümlich und dürfte in keiner Weise theoretisch erklärt werden können, denn es widerstreitet allen Berechnungen nach der Nernstschen Theorie.

Was die Veränderung selbst Hand in Hand mit der Verdünnung anbelangt, so ersieht man aus dem Verlauf der Kurven, dass sie für die einzelnen Substanzen etwas verschieden ist. Für Milchzucker, Maltose, Raffinose und Arabinose steigt die Diffusibilität etwas stärker mit der Verdünnung als bei Rohrzucker. Versuche[4]), die über die innere Reibung der drei erstgenannten Stoffe ausgeführt worden sind, zeigen auch, dass sie auch in verdünnten Lösungen eine etwas grössere innere Reibung haben als der Rohrzucker und dass diese mit zunehmender Konzentration bei den ersteren auch in höherem Grade wächst als bei den letzteren, worauf der Unterschied im Verlauf der Kurven beruhen könnte. Besonders auffällig ist die Zunahme der Diffusibilität mit der Verdünnung bei dem Nikotin, die wohl seiner öligen Beschaffenheit nebst der davon begleiteten grossen inneren Reibung in konzentrierten Lösungen zugeschrieben werden darf, welche mit der Verdünnung deutlich abnimmt. Hierüber sind jedoch bisher keine Versuche ausgeführt worden. Vergleicht man die Versuche bei 9° miteinander, so findet man auch hier dieselben Verhältnisse und denselben Verlauf der Kurven wieder.

Zu einem Vergleich mit den Resultaten, zu denen andere gelangt sind, liegen leider nur wenig brauchbare Versuche vor, weil bei den meisten Untersuchungen weder der Einfluss der Temperatur, noch der der Konzentration angegeben ist. Arrhenius und Thovert haben früher die Diffusibilität des Rohrzuckers untersucht, wobei der erstere 1- und 0·5-norm. Lösungen bei 12°, der letztere 1·97-, 0·97-, 0·30- und 0·005-norm. bei 18·5° angewandt hat. Thovert führte seine Versuche

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Öholm, loc. cit. [4]) Loc. cit. S. 400.

nach Wieners optischer Methode aus. Mit dem im vorstehenden bestimmten Temperaturkoeffizienten $a = 0{\cdot}032$ sind die Werte, die diese Forscher erhalten haben, auf 20° umgerechnet worden und in die untenstehende Tabelle aufgenommen. Die Kolumne ganz rechts enthält die von mir gefundenen Diffusionskoeffizienten für Rohrzucker und die erste links die Normalität der Lösung.

	Arrhenius	*Thovert*		
2- norm.		(1·97)	0·157	0·275
1- „	0·319	(0·97)	0·292	0·325
0·5- „	0·356			0·355
0·25- „		(0·30)	0·377	0·369
0·075- „		(0·005)	0·398	0·378

Man bemerkt eine fast vollständige Übereinstimmung zwischen den Arrheniusschen Werten und den meinigen. Die von Thovert gefundenen Koeffizienten sind für konzentrierte Lösungen bedeutend kleiner und geben eine stärkere Zunahme der Diffusibilität mit der Verdünnung an. Konstruiert man jedoch die Kurve für Thoverts Koeffizienten, so erhält man danach für eine 0·5-norm. Lösung $k = 0{\cdot}352$, das sowohl mit dem von Arrhenius, wie dem von mir für die genannte Verdünnung gefundenen Wert des k wohl übereinstimmt.

Die Gleichung $k\sqrt{M} = C$.

Aus der Tabelle für 20° auf S. 401 geht hervor, dass k, abgesehen davon, dass es in allen Fällen mit der Verdünnung steigt, bei verdünnten Lösungen bei den nahe verwandten und äquimolekularen Rohrzucker, Milchzucker und Maltose, ungefähr gleich gross ist. Die Raffinose mit grösseren Molekülen hat schon einen erheblich kleineren Koeffizienten, und diese Abnahme der Diffusibilität mit steigendem Molekulargewicht tritt namentlich bei dem Dextrin hervor. Die Arabinose und das Nikotin anderseits, die verhältnismässig kleine Molekulargewichte haben, weisen bedeutend grössere Diffusionskoeffizienten auf, wo auch der k-Wert des ersteren Stoffes mit dem kleineren Molekulargewicht etwas grösser ist als der des letzteren. Der Diffusionskoeffizient scheint also im allgemeinen Hand in Hand mit dem steigenden Molekulargewicht abzunehmen. Da indessen die Variation der Diffusibilität mit der Verdünnung bei verschiedenen Substanzen so verschieden ist, wird es notwendig, bei der Berechnung von C in der Gleichung $k\sqrt{M} = C$, die Koeffizientenwerte für unendliche Verdünnung zu extrapolieren, wobei demnach jede Veränderung mit der Konzentration ausgeschlossen ist. Diese Werte für k, die in der folgenden

Tabelle unter k_∞ 20° aufgenommen sind, sind ganz einfach durch Ausziehen der Kurven bis zur y-Achse und Auffassung der Schnittpunkte als diese Werte gewonnen worden. Die Werte für Nikotin und Arabinose in Klammern sind aus den Kurven mit $\alpha = 0{\cdot}03$ extrapoliert. In der zweiten Kolumne ist die Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht und in der dritten die Konstante C zu finden.

Diffusionskörper	k_∞ 20°	$\sqrt{M}$	C
Rohrzucker	0·382	18·5	7·067
Milchzucker	0·377	"	6·975
Maltose	0·373	"	6·901
Raffinose	0·316	22·457	7·096
Dextrin	0·105	12·73 . $\sqrt{n}$	
Arabinose	0·582 (0·540)	12·25	7·129 (6·62)
Nikotin	0·476 (0·534)	12·74	6·064 (6·80)

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die Werte für C nur unbedeutend variieren. Nur beim Nikotin findet man eine merklichere Abweichung, und zwar nur unter der Voraussetzung, dass der Temperaturkoeffizient so niedrig ist wie 0·016. Nimmt man dagegen $\alpha = 0{\cdot}03$ an, so wird auch hier die Übereinstimmung mit den andern Substanzen in bezug auf den Wert von C gut. Als Mittelwert erhält man für C direkt aus der Tabelle 6·872, und die grössten Abweichungen hiervon betragen — das Nikotin ausgenommen — ungefähr 3 %. Nimmt man für Nikotin den Wert 6·80, so wird der Mittelwert für C 6·997, und wird dasselbe ganz weggelassen, bekommt man $C = 7{\cdot}033$. Wenn man für Arabinose die Zahl 6·62 einführt und das Nikotin ausschliesst, erhält C den Wert 6·932. Man findet also, dass C nach diesen Versuchen bei 20° im Mittel = 7·0 gesetzt werden kann, wobei, wenn man vom Nikotin und dem in Klammern stehenden Wert der Arabinose abstrahiert, die Abweichungen von diesem Mittelwert 2 % nicht erreichen.

Unter der Voraussetzung, dass die Gleichung $k\sqrt{M} = C$ auch für Substanzen mit weit auseinanderliegenden Molekulargewichten allgemeine Gültigkeit hat oder dass auch zukünftige Untersuchungen ergeben werden, dass eine solche konstante Zahl wenigstens für nahe verwandte Stoffe ermittelt werden kann, sind wir also imstande, das Molekulargewicht der siebenten der hier behandelten Substanzen, des Dextrins, zu berechnen. Für dieses wurde k_∞ 20° = 0·105 erhalten, und wird dieser Wert in die obige Gleichung eingesetzt, so bekommt man:

$$\sqrt{M} . 0{\cdot}105 = 7$$
$$M = 4440,$$

woraus für n der Wert 27·3 folgt. Zieht man die grössten Abweichungen bei der Berechnung mit in Betracht, so erhält man einerseits $n = 26{\cdot}0$ und anderseits $n = 27{\cdot}7$. Die Formel für das Dextrin kann also nach dem Vorhergehenden mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit folgendermassen ausgedrückt werden:

$$(C_6H_{10}O_5)_{27 \pm (1)}.$$

Vergleicht man nun diese Formel mit derjenigen, zu welcher Linebarger[1]) 1892 mittels einer osmotischen Methode gelangte, so bemerkt man einen beträchtlichen Unterschied zwischen ihnen. Linebarger erhielt nämlich $M = 1083$ und die Formel $7 . C_6H_{10}O_5$, also nur $^1/_4$ des eben gefundenen Molekulargewichtes, der nach dem Obigen eine bedeutende Diffusibilität auf seiten des Dextrins voraussetzen würde. Wie schon früher hervorgehoben, erscheint es jedoch fraglich, ob die kleinen Temperaturintervalle, mit denen man bei der Bestimmung des Molekulargewichtes kolloider Substanzen nach osmotischer Methode zu operieren hat, irgendwie von Belang sind, denn sie können grossenteils schon durch die geringfügigen Verunreinigungen verursacht werden, die wohl jede Kolloidlösung begleiten, wie sorgfältig dieselbe auch dargestellt worden ist. Dagegen üben sie in so kleinen Mengen keinen messbaren Einfluss auf den Diffusionsverlauf aus.

Schliesslich seien zum Vergleich noch die Resultate einiger früheren Versuche erwähnt, obwohl für die Mehrzahl von ihnen Konzentration und Temperaturkoeffizient unbekannt sind. Nach Euler[2]) ist für Mannit $k\ 12^0 = 0{\cdot}40$ und für Ammoniak 1·43. Werden diese Zahlen mit den α-Werten, die gemäss der Grösse der Diffusionskoeffizienten für sie gelten würden, auf 20° umgerechnet, so erhält man für die erstere Substanz $C = 6{\cdot}8$ und für die letztere $C = 7{\cdot}0$. Auch einige schwache Elektrolyte geben für 20° ungefähr dieselbe Konstante, was aus dem Folgenden hervorgeht:

Essigsäure	$k\,20^0 = 0{\cdot}982$	$\sqrt{M} = 7{\cdot}75$	$C = 7{\cdot}6$
Zitronensäure	„ $= 0{\cdot}508$	„ $= 13{\cdot}9$	„ $= 7{\cdot}06$
Weinsäure	„ $= 0{\cdot}533$	„ $= 12{\cdot}3$	„ $= 6{\cdot}56$
Traubensäure	„ $= 0{\cdot}558$	„ = „	„ $= 6{\cdot}86$.

Berücksichtigt man, dass sich diese Versuche auf ziemlich konzentrierte Lösungen beziehen und dass α recht willkürlich gewählt ist, so ist die Übereinstimmung doch eine ganz gute. Auch Thoverts[3]) Untersuchung über die Diffusibilität mehrerer Substanzen, deren Mole-

[1]) Sill. Am. Journ. [3] **43**, 416 (1892).

[2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit.

kulargewichte zwischen 32 und 500 variiert haben, führt zu einem ziemlich konstanten Werte für C. Als Mittel für C bei 18° erhielt er 59. Thovert hat nämlich C aus der Gleichung:

$$Mk^2 = \text{Konst.}$$

berechnet. Die grössten Differenzen vom Mittelwert belaufen sich auf 8 bis 10 %. Kürzlich hat Heimbrodt[1]) die Diffusionskoeffizienten für Glyzerin bei 10·14° und für Harnstoff bei 14·83° bestimmt und dabei auch den Einfluss der Konzentration auf die Diffusibilität untersucht. Wenn man nach den von Heimbrodt gefundenen Koeffizientenwerten k_∞ 20° extrapoliert, erhält man für Glyzerin 0·469 und für Harnstoff 1·122 unter der Voraussetzung, dass α für Glyzerin 0·032 und für Harnstoff 0·028 ist. Aus dem Versuch mit Glyzerin gewinnt man bei 20° für C den Wert 4·50 und mit Harnstoff $C = 8·62$. Diese Stoffe, insbesondere der erstere, ergeben also in hohem Grade abweichende Werte. Unter der Voraussetzung, dass die Konstante C auch für Glyzerin = 7 wäre, müsste k_∞ 20° 0·730, also ungefähr 65 % grösser als der Koeffizient sein, zu dem man nach Heimbrodts Messung kommt. Unter die Substanzen, mit denen diese Untersuchung zurzeit fortgesetzt wird, ist daher auch das Glyzerin aufgenommen worden. Einige bei 19·8° ausgeführte vorläufige Versuche, die später näher referiert werden sollen, zeigen, dass man bei 20° ungefähr folgende Koeffizienten erhält:

2-norm. 0·64; 1-norm. 0·68 und 0·5-norm. 0·70.

Hieraus ist ersichtlich, dass man für unendliche Verdünnung zu einem Werte gleich ungefähr 0·73 kommen muss. Es geht also daraus hervor, dass entweder α für Glyzerin einen ungewöhnlich grossen Wert hat oder auch, dass nach der von Heimbrodt angewandten optischen Methode ganz andere Werte für die Diffusionskoeffizienten erhalten werden.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen.

1. Die Diffusibilität der untersuchten optisch aktiven organischen Nichtelektrolyte ist bedeutend geringer als die der gewöhnlichen unorganischen Elektrolyte. Dagegen sind die Temperaturkoeffizienten grösser, und zwar scheinen sie im allgemeinen mit abnehmender Diffusibilität zuzunehmen.

---

[1]) Loc. cit.

2. Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Substanzen steigen stark und fast linear mit der Verdünnung. Aus den experimentell bei zwei verschiedenen Wärmegraden bestimmten Koeffizienten sind solche für 20° berechnet und die Werte für unendliche Verdünnung extrapoliert worden.

3. Nichtelektrolyte mit gleichem Molekulargewicht zeigen bei gleicher Temperatur ungefähr gleich grosse Diffusibilität, und die Versuche lassen erkennen, dass die Gleichung $k_\infty \sqrt{M} = C$ wenigstens für nahe verwandte Substanzen gilt.

4. Nach der vorstehenden Gleichung und den ausgeführten Diffusionsbestimmungen wurde die Molekulargrösse des Dextrins berechnet und die Formel:

$$(C_6H_{10}O_5)_{27 \pm (1)}$$

gewonnen.

Helsingfors, Lab. f. angew. Physik der Universität.

On the penetration of inorganic salts into living protoplasm.

By

W. J. V. Osterhout.

(With 2 figures in text.)

The theory of Overton[1]) that the outer layer of the living cell is of lipoid nature has found wide acceptance. On this view the penetration of substances into the cell depends on their solubility in lipoid. Most inorganic salts are little or not at all soluble in lipoid: accordingly they should be unable to penetrate into the living protoplasm.

Numerous investigations have been made on the penetration of various salts. A favorite method has been to place the cells in a salt solution and afterward demonstrate the presence of the salt within the cell by some appropriate reagent. The penetration of alkali or acid has been shown by color changes in substances within the cell. The fact that cells are not permanently plasmolyzed in a salt solution has been considered a proof of the penetration of the salt[2]).

The adherents of Overton's theory have raised a general objection applying to these experiments, namely, that it has not been conclusively shown by the subsequent active growth and normal development of the cells in question that they are in no wise injured by the penetrating substance.

In view of this the problem is to determine whether it is possible for inorganic salts to penetrate into living and wholly uninjured cells. It was a great step in advance when Loeb[3]) recently brought forward evidence that *NaCl* penetrates the eggs of sea urchins without causing injury. In this case the proof that the salt penetrates is an indirect one. The question naturally arises whether it is possible to obtain

[1]) Cf. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 2. Aufl.

[2]) A review of the literature in Livingston: The role of diffusion and osmotic pressure in plants. University of Chicago press, Chicago, 1903. See also Ruhland, Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik **46,** 1 (1908).

[3]) University of California Publications, Physiology **3,** 81 (1908).

direct proof of the action in question and thus place it altogether beyond doubt.

Plants which form crystals of calcium oxalate offer a means of deciding this question. For this purpose it is necessary to find cells which can be directly observed during all stages of their growth and which, while capable of producing oxalate, can nevertheless be grown free from calcium oxalate by depriving them of calcium salts. Such plants are unfortunately not common. Benecke[1]) states that species of Spirogyra which produce calcium oxalate cannot be grown free from it. He states further that Vaucheria fluitans can be grown free from oxalate but expressly emphasizes that this is only under unfavorable conditions which hinder growth. This material would not therefore serve our purpose. Amar's[2]) success in cultivating plants nearly free from oxalate crystals suggested to me that if instead of studying leaf and root tissues, as he did, the root hairs were chosen for observation, the question might be settled.

A method had first to be devised for observing the growth of the root hair without disturbing or injuring it. This was accomplished by sowing seeds on the surface of distilled water[3]) where they float and germinate readily. In my experiments the seeds and root hairs grew fully as well in distilled water as in tap water or in Knop's solution. As soon as the caulicles protruded the seeds were fastened to slide in the following manner. At one end of the slide a broken piece of slide was cemented (with Canada balsam) and on top of this a cover glass one inch wide and an inch and a half in length. The free end of the cover glass was then lifted and the seed placed under it. It was then released and allowed to press down on the seed and hold it firmly in place (fig. 1). The root was placed parallel to the edge of the cover glass. The slide was then placed upright in a glass tumbler containing distilled water or a solution, so that the seed was completely covered by the liquid. The small size of the seeds used and the employment of an objective with sufficient working distance ($^1/_4$ inch) rendered this method extremely practicable. The slide could be removed and placed under the microscope without disturbing the root hairs in the least. During the examination they remained sur-

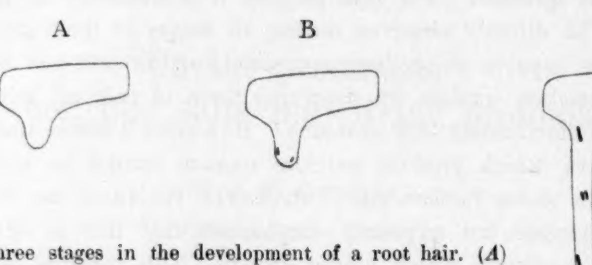
---

[1]) Botanische Zeitung **61,** 79 (1903).

[2]) Annales des sciences naturelles, botanique, 8. sér. **19,** 266 (1904).

[3]) Ordinary distilled water from metal stills will not suffice for this purpose and even that distilled from glass may be poisonous to root hairs until the apparatus has been in use for some time.

rounded by so large a quantity of solution that the concentration was very little altered by the slight evaporation along the edges of the cover glass. Individual root hairs were kept under observation during their



Three stages in the development of a root hair. (*A*) Young root hair grown in distilled water, (*B*) the same two hours later: in the interval it has grown in a solution of $CaSO_4$ and has formed two calcium oxalate crystals which are shown in the figure; (*C*) the same 24 hours later during which time it has remained in $CaSO_4$; it contains numerous calcium oxalate crystals.



Fig. 2.



Sectional view of slide and cover glass showing plant in position.

Fig. 1.

entire development and sketched by means of the camera lucida at frequent intervals. In the case of more advanced stages (with roots half an inch long or more) the plants were fastened to the slide by threads or rubber bands and the cover glass was dispensed with altogether.

Among the plants experimented with Dianthus barbatus proved the most suitable. It can be grown with its root hairs entirely free from calcium oxalate crystals, at least until the root reaches the length of half an inch. With stages beyond this I did not experiment.

The seeds of this plant were simply placed on the surface of distilled water and allowed to grow. At the temperature of 30° they produced root hairs within 48 hours and were then ready for experimentation. Seeds with protruding caulicles which had not yet produced root hairs were placed between the cover glass and the slide as just described and left in distilled water until the first root hairs appeared. These were carefully sketched by means of the camera lucida (using a 1/4 inch objective) and the slide was then placed in a solution containing a calcium salt. Examination was made from time to time with the crossed Nichols of the polarizing microscope. As soon as crystals of calcium oxalate made their appearance[1]) some of the cells containing them were sketched and the slide then returned to the solution to await further development. Controls in distilled water were examined at the same times and otherwise treated in exactly the same way as the plants in the solutions.

In no case did these controls produce crystals, but in every solution containing calcium the crystals were formed in the root hairs. The following solutions were tried: $CaSO_4$ 0·005 M., $Ca(NO_3)_2$ 0·005 M., $CaCl_2$ 0·005 M., $Ca(OH)_2$.0·0001 M., dilute artificial sea water ($NaCl = 0{\cdot}05$ M.) and tap water[2]).

In each of these solutions, including tap water, crystals made their appearance within the root hairs inside of four hours (at 30°). The shortest time required for the formation of crystals was an hour and a half (in $CaSO_4$).

In order that the crystals may reach sufficient size to be clearly visible with the crossed Nichols a considerable amount of calcium must diffuse into the cells from the dilute solution by which they are surrounded. It is quite possible that the calcium diffuses in within a few minutes but that time must be allowed for the formation of sufficient oxalic acid to produce crystals large enough to be visible. I refrain

---

[1]) In searching for crystals with crossed Nichols it is necessary to keep the cell under observation for some time owing to the fact that in certain positions the crystals do not shine. As most of them are constantly shifting their positions, watching a cell for a short time usually suffices to locate all the crystals contained in it. Minute infusoria which contain crystals and which attach themselves closely to the root hairs may mislead the observer unless sufficiently high powers are used.

[2]) The tap water contains the following bases in the proportions given below:

$NaCl$	0·0015 M.
KCl	0·00009 „
MgO	0·00117 „
CaO	0·001

for the present from drawing conclusions as to which calcium salt penetrates most rapidly because of the uncertainty of our knowledge of the factors which regulate the production of oxalic acid in the cell. It may be remarked in passing that we are not able to distinguish very certainly between calcium oxalate, citrate, malate, and tartrate by microchemical methods[1]).

Root hairs in contact with particles of precipitated $CaCO_3$ and $Ca_3(PO_4)_2$ also formed oxalate crystals, but only after several days. In this case the salt is slowly dissolved by the acid excretions of the root hairs.

Inasmuch as the growth and development of the cell subsequent to the penetration of the salt is a matter of prime importance, careful observation was made on this point. It was found that the root hairs made perfectly normal growth in all the solutions (see fig. 2). This was to be expected, as Loew[2]) has pointed out that calcium has a very beneficial effect on the growth of root hairs. This has been confirmed by Magowan[3]) and by my own observation on a great variety of plants.

The temperature of 30° was chosen as being about the optimum for growth. At 20° the same results were found but the formation of crystals was less rapid, owing no doubt to the less rapid formation of oxalic acid. At 10° growth comes to a standstill and no crystals were formed in the root hairs in any of the solutions, presumably because at this temperature no oxalic acid is produced.

In my experiments with a variety of other plants (various species of Gypsophila, Saponaria, Lychnis, Stellaria, and Silene). I obtained similar results but did not make as extensive a series of experiments owing to the difficulty of growing these plants with their root hairs entirely free from crystals. This may be accomplished easily enough at 10 to 15° but at higher temperatures it becomes increasingly difficult. With Dianthus it was easy to obtain plants in abundance with root hairs wholly free from crystals at all temperatures from 10° up to 30°. Beyond this temperature my experiments did not go.

Inasmuch as the calcium ion cannot penetrate without a corresponding anion (unless it should happen that an excess of kations over anions diffuses out of the cell to equalize the electric forces) it seems highly probable that both the anions and kations, or the undissociated

---

[1]) Cf. Benecke, Botanische Zeitung **65**, 74 (1907); Czapek, Biochemie der Pflanzen, II, 420.

[2]) Bulletin No. 18 Div. Veg. Phys. and Path. U. S. Dept. Agriculture p. 43

[3]) Botanical Gazette **45**, 45 (1908).

molecules, of the above mentioned salts penetrate the living protoplasm. If this is the case there can hardly be any reasonable doubt that the corresponding salts of sodium, potassium, magnesium and iron, which are taken up by the living protoplasm, may penetrate the living cell in the same rapid way as has here been demonstrated for the salts of calcium.

Summary.

Calcium salts may penetrate rapidly into living protoplasm; their presence within the living cell may be directly demonstrated by observation of the crystals of calcium oxalate which are formed: the subsequent normal growth and development of the cells shows beyond question that they have suffered no injury.

University of California, February 1909.

The specific heat of the elements at low temperatures.

By

Theodore William Richards and Frederick Gray Jackson.

(With 7 figures in text.)

Historical introduction.

Since 1818 the specific heats of the elements have taken an important place among the fundamental data of chemistry because of Dulong and Petit's well-known discovery of the approximate rule connecting heat capacity with the atomic weight.

The rule of Dulong and Petit is worthy of consideration from two aspects. In the first place it points without question to a definite tendency toward constancy in the so-called „atomic heats“ of the elements. This fact is so universally accepted that the rule is often called a law. In the second place, however, there can be no doubt that the deviations from the rule are frequently very great; and because of this further fact the exceptions are almost as interesting as the regularity itself.

The dependence of specific heat and therefore of atomic heat upon temperature was discovered long ago; and Weber and others have shown that some of the elements which at ordinary temperatures give results entirely inconsistent whith the rule at high temperatures give much more consistent results. By choosing the proper temperature, one can with most substances cause the atomic heat to equal nearly the constant qnantity 6·3 on the calorie basis; but, after all, there is in this procedure some degree of arbitrary choice. Why should carbon be studied at a high temperature and iron at a low temperature? Some other criterion besides the desire of obtaining a constant figure should be used in choosing temperatures for comparison.

Clearly, in order really to understand the generalization of Dulong and Petit, it is necessary to investigate as many substances as possible over as wide a range as possible, and the present investigation was undertaken with the desire of contributing something toward our knowledge over the lower range of temperature approaching the absolute

zero, which has not received sufficient attention. This investigation was undertaken not only with the idea of comparing the various elements with one another, and thereby obtaining more light upon the rule in question, but also in the hope of obtaining further data for thermodynamic calculation. The field chosen for the present research was that between usual room temperatures and the boiling point of liquid air, and as many elements as possible in the time at our disposal were studied over this range.

Before describing the results of our own experiments a brief history of work in this special field may be given; for the present research is not a pioneer attempt in this direction. The history will make clearer the problems which are to be faced in any work of this kind, and help the reader to understand any advance which may have been made in the present work.

The earliest determinations of specific heat were usually made in the range above the temperature of the room; and it was not until 1847 that any work was done at a temperature below the freezing point of water.

Then Person[1]), seeking data to support his formula connecting the latent heat of melting with the specific heats of the solid and liquid, determined the specific heat of ice from —20° to 0° in several ways. At first he froze ice in a copper cylinder around the bulb of a thermometer, cooled it further with salt and ice, and then transferred the ice to a calorimeter containing strong brine at 0°. His second method consisted in weighing the amount of ice frozen from water at 0° when ice at —20° was dropped into it, but he quickly discarded this method. Person then used the method of mixtures, with his calorimeter at room temperature. While his investigations had not the degree of precision which may be reached today, he was a pioneer in this kind of work, and most of his successors have followed closely in his footsteps.

Regnault[2]) shortly afterwards was the first to use solid carbon dioxide as a cooling agent in determining specific heats. He pointed out the need of finding the value for the soft alkali metals at low temperatures and made a rough determination of the specific heat of potassium between — 79° and 0°. For this work he used a small unprotected calorimeter containing naptha at 0° with the environment at 0°. He evidently packed his potassium in the solid carbon dioxide, for he

[1]) Ann. d. Chim. [3] **21,** 295 (1847).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **26,** 261, 268 (1849).

speaks of obtaining too high results in some cases because of the adherence of some of the carbon dioxide to the potassium. Phosphorus, ice, solid bromine, and solid mercury were also studied over the same range, with water instead of naptha in the calorimeter. The results were corrected for the warming or cooling effect by his well known method relying on Newton's „Law of Cooling", but in many respects his work lacked the precision demanded today.

Forty years elapsed before the execution of the next piece of work on this subject, bei Pebal and Jahn[1]) in 1889. They protected the substance under investigation from contact with solid carbon dioxide, and found difficulty in obtaining thorough cooling because of the slow conduction of heat through the septum. To determine the heat removed, they used the Bunsen ice-calorimeter, which had been invented nineteen years before for measuring the emission, not the absorption of heat. As a remarkable result of this investigation they found that antimony has a maximum of atomic heat below -21^0, a result which our work confirms, at least qualitatively, although the figures in that neighborhood will not appear in the present paper.

In 1892 Schüz[2]) worked on the specific heats of a large number of fairly puro metals and alloys. His calorimeter was simple in construction, and contained turpentine instead of water when he was working with metalls with low specific heats in order to reduce the percentage error of the thermometric readings. The simultaneous increase in the correction for the cooling or warming of the surroundings neutralizes this advantage, however; and the need of determining the specific heat of turpentine for the range of the experiment introduces a new possible source of error. Moreover, his thermometry was not of the highest degree of precision. He was able, nevertheless, to confirm the singular result of Pebal and Jahn, but concluded that cadmium acts in the same abnormal way as antimony — a conclusion with which later work disagrees. The most thorough, comprehensive and painstaking investigation upon the subject of specific heats at low temperatures thus far published is that of Behn in 1897 to 1900[3]). He not only used carbon dioxide as others have done, but also was a pioneer in employing much lower temperatures, namely, those of boiling liquid air. His method with each cooling agent was exactly the same. A cylindrical piece of metal was sus-

---

[1]) Wied. Ann. **27,** 584 (1889).

[2]) Wied. Ann. **46,** 177 (1892).

[3]) Wied. Ann. **66,** (1898); Ann. d. Phys. [4] **1,** 257 (1900).

pended by a fine silk thread in a test-tube and packed by solid carbon dioxide or immersed in liquid air for at least 90 minutes, the temperature being verified by a thermopile. The metal was then rapidly removed from the test-tube and dropped into the calorimeter by means of the silk thread. A somewhat unsatisfactory correction for warming during transference was applied. The irregularity in this correction was probably due to the fact that in a dry atmosphere little or no frost would form on the cold solid, whereas if the atmosphere were saturated with aqueous vapor, ice would collect upon it plentifully, and this would retard further radiation and cooling; moreover, when dropped into the calorimeter with the metal, the ice would partially compensate for the loss of heat. This point is not alluded to by Behn, but is the outcome of our own experience. Nevertheless, in spite of these difficulties Behn's work on the whole was good. It will be seen that he came probably nearer to the true values than most of the other experimenters. Trowbridge[1]) was also early in the field. In his case the metals were immersed directly in liquid oxygen, a procedure open to grave objection, for during the evaporation of the last portions of the oxygen frost almost inevitably collects. Accordingly his results were too high, as will be seen in the sequel. Other doubts also arise upon the perusal of his work, which need not, however, claim further attention. Tilden[2]), the next to take up the subject, wished to find the change in specific heat with change in temperature, and improved on the methods of cooling with liquid air and transference to the calorimeter used by his predecessors. His method was to place the metal under examination in a brass case, open only at the bottom. This was soldered into the bottom of a larger cylindrical vessel, provided with a wooden handle on one side. A movable brass plate was slid over the opening below. The entire apparatus was then immersed in a large vessel containing liquid oxygen, so that the liquid filled the spaces between the walls of the apparatus, and was left until ebullition ceased. Only ten minutes were allowed for this cooling, an amount of time in our experience altogether too short. This defect seems to be the weakest point in Tilden's determinations, and probably explains why his values are usually lower than anyone's else, except in the case of the good conductor silver. While making the transference to the calorimeter, the descending cloud of mist from the cold apparatus was blown away by an air blast, an apparently ef-

[1]) Science, 8, 6 (1898).

[2]) Proc. Roy. Soc. 71, 220 (1900).

fective device. His thermometric precautions with the calorimeter were not commensurate with modern requirements.

Shortly afterwards Giebe[1]) determined the specific heat of bismuth at low temperature. The chief novelty which he introduced was the computation by means of a parabolic equation of the specific heat of the metal at the temperature of — 183⁰ instead of over the whole range between — 78⁰ and that low temperature.

Schmitz[2]) followed the example of Trowbridge immersing his metals directly in liquid air. He conducted a series of experiments to ascertain the conditions necessary to minimize the two conflicting errors, namely the excessive cooling due to rapid evaporation of the liquid oxygen adhering to the surface of the metal, and the inward radiation of heat during transference. He found that his results were most concordant when the metal was shaken in air for from three to five seconds before transferring it to the calorimeter, but this concordance does not necessarily prove their correctness. Moisture in the atmosphere would greatly complicate matters, as before pointed out. His results are far better than Trowbridge's but probably not so good as Behn's.

All of these experimenters had used the ordinary method of mixtures in their work except Person in 1847 and Pebal and Jahn in 1889. Schmitz in continuing his work revived Person's method of weighing the amount of ice frozen from ice water by the cold substance. He invented this method independently, but discovered before publishing his paper that it had been described by Joly[3]), and was subsequently reinvented and used by Dewar. None of these experimenters seemed to have known that it was employed long before by Person. The method has the advantage of removing a part of the error due to thermometry, because the calorimeter itself remains constant in temperature. Only the low temperature is to be accurately determined. There are, however, other difficulties, and, as has been said, our own experience with the method has not been satisfactory. The doubt concerning the latent heat of melting ice alone is enough to condemn it[4]).

Dewar has touched upon this subject, as he has upon nearly

---

[1]) Verh. d. phys. Ges., 5, 60 (1903); Beibl. Ann. Phys. 27, 825 (1903).

[2]) Proc. Roy. Soc. 72, 177 (1903).

[3]) Nature 52, 80 (1895).

[4]) See for example Noyes and Sammet, Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 523 (1903).

every branch of low temperature work[1]), and has devised an ingenious new method which enables one to obtain with great speed an approximate determination of the desired property. The method consists simply in measuring the volume of gas boiled off from liquid air upon dropping into it the warmer object in question. The liquid air was, of course, jacketed with more liquid air in order to prevent access of heat from any other source than the object dropped in. A parallel test was made with lead, of which the specific heat over the range in question was assumed to be known. The proposer of this method does not claim for it greater accuracy than within 2 percent, and no others seem to have used it in its original form. Forch and Nordmeyer[2]), Nordmeyer and Bernouilli[3]), and Nordmeyer[4]) alone have used a somewhat similar yet simpler method. Instead of measuring the volume of gas evolved, they weigh the vessel containing the liquid air and find its loss of weight because of the evaporated substance. Allowing about 50 calories per gram of air, an approximate value may be obtained but of course such a method can make no great claim for exactness.

One other paper alone need be mentioned, namely, that of Adler[5]). As, however, his chromium, the only metal which he studied, was impure, and all his work below -80^0 was extrapolated on the basis of a somewhat doubtful curve obtained at higher temperatures, his work need not receive further consideration.

The experimental method of the present investigation.

From the study of the laborious investigations of our predecessors, it is clear that the problem is one of very great difficulty, if exactness is to be secured. Indeed, it demands conditions which are almost self-contradictory, namely, great difference of temperature between different parts of the process and extraordinary thermal protection in one part of the apparatus. The conveyance of the cold substance to the protected calorimeter without either warming the cold substance or cooling the calorimeter may be said to be an impossibility, therefore the solution of the problem must lie in discovering the magnitude of the unwished for corrections and applying the results to the main experiment.

On the whole the study of the earlier work brought with it the

1) Chem. News **92,** 181 and 193 (1905); Proc. Roy. Soc. **76a,** 325.
2) Ann. d. Phys. [4] **20,** 423 (1906).
3) Ber. d. d. physik. Ges. **5,** 173 (1903).
4) Ber. d. d. physik. Ges. **6,** 202 (1905).
5) Beiblätter **27,** 330 (1902).

conviction that Behn's and Tilden's general methods were the best, provided that care were taken to overcome the difficulties which affected each of these experimenters.

In brief, the method adopted as most satisfactory consisted in cooling the substance by means of liquid air, transferring the substance with the utmost rapidity from the cold environment to the calorimeter, and finally measuring the resulting changes of temperature. The sequence of operations thus resolves itself into three parts; first, the cooling; secondly, the transference; and thirdly, the calorimetric measurement. These may be considered in order.

In cooling the substance, it was clearly unsuitable to immerse it directly in the cooling agent. Both glass and brass receptacles were used as containers in imitation of Behn on the one hand and Tilden on the other. The cooling with the glass receptacle naturally required more time; but if enough time was allowed, the results were identical in the two cases. The glass apparatus depicted in Fig. 1 was exceedingly simple. It consisted merely of a large high quality silvered Dewar cylinder filled with the cooling agent, into wich was placed a wide, tall test-tube containing the substance to be cooled. The cooling agent could be kept for 18 hours without serious loss in this apparatus, thus enabling the substances to be cooled over night if necessary. Into this test-tube from above was fitted another somewhat smaller test-tube containing more of the cooling agent; and this second tube was withdrawn just before the moment of transference. Thus the substance was surrounded on all sides by the same low temperature, and a pentane thermometer in the inside or outside vessel or directly in contact with the substance itself was found to give always the same temperature. Towards the close of the experiments it was found that the outside cooling agent alone was so efficient that the inner test-tube might just as well have been empty; but it is a satisfaction to feel that the use of this additional protection „made assurance doubly sure". It undoubtedly hastened the cooling, even if it did not affect the final temperature.

The brass receptacle for cooling was very like Tilden's except that the substance instead of being dropped into the calorimeter from the bottom, was placed in at the top and delivered from this opening by inverting the receptacle. The reason for this method was based upon the fact that any object in a receptacle not protected by cooling agent below is much more readily warmed from without than one thus protected. On the other hand, the entrance of heat from above is much less likely than from below. At the temperature of liquid air, the atmo-

sphere is almost three times as dense as at ordinary temperatures of the room; and the falling away of this cold air from the lower part of the apparatus of Tilden must have caused considerable convection and therefore danger of warming. Contrariwise, this increased density of cold air is a distinct advantage when the substance to be cooled is arounded on the bottom by liquid air, with an opening only at the top. In this case the heavy cold air in the inside of the apparatus

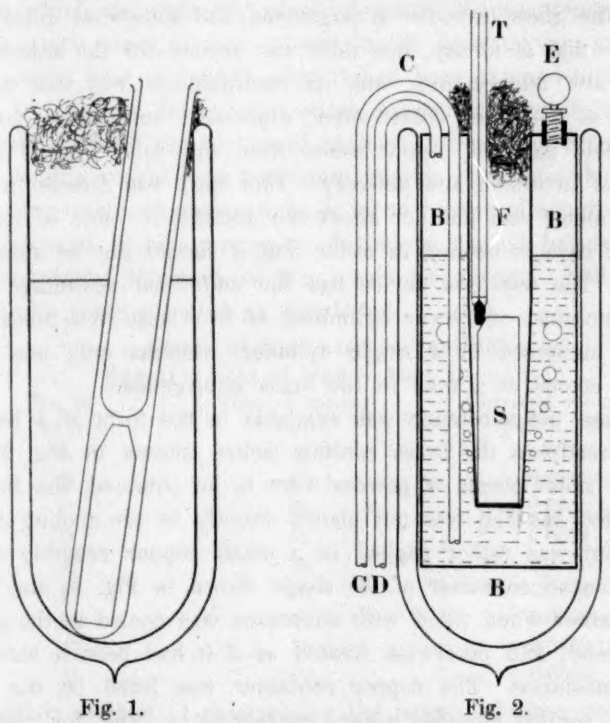


Fig. 1. Fig. 2.

remains there because of its density and protects the cooling substance from convection-currents of any kind. The cold current of air into the calorimeter at the moment of delivery of the substance must be about the same in any case. Accordingly our apparatus took the form shown in Fig. 2. Inside of the Dewar cylinder was placed the double brass jacket *B*, having two outlet tubes *C* and *D*. One of these, *D*, was arranged so as to carry off the evaporating air when the apparatus was in an upright position, the other, *C*, served to carry off this evaporating air when the apparatus was inverted in the act of transferring the substance under investigation, *S*, to the calorimeter. The brass double cylinder was filled through the brass stopper *E*, which

was provided with a wooden attachment for manipulation, and the space, *F*, was filled with cotton wool for the additional protection of the substance being studied. The thermometer, *T*, could be placed in direct contact with this substance, and served to give information concerning the attainment of a constant low temperature. The whole upper part of the apparatus as well as the projecting brass tubes, *C* and *S*, were thoroughly packed in cotton wool. This apparatus was as efficient as the glass test-tube arrangement, and somewhat quicker in its action, — that is to say, less time was needed for the attainment of a constant low temperature; but its manipulation was less convenient than that of the other contrivance, especially because a considerable blast of cold gas and liquid issued from the tube *C* and *D* at the moment of inversion and delivery. This blast was directed away from the calorimeter and did not affect the quantitative side of the experiment, but care is needed in order that it should not be aimed at the operator. The test-tube device has the additional advantage of being more economical of Dewar cylinders, as two large test-tubes at once could be immersed in a single cylinder, whereas only one specimen could be cooled at a time in the brass arrangement.

In case the substance was available in the form of a bar, it was placed directly in the brass cooling jacket, shown in Fig. 2; but in case only small pieces or powder were to be obtained, the finely divided material was not placed directly in the cooling receptacle, but was rather packed in a small copper crucible or finger-shaped container of the shape shown in Fig. 3, and this container when filled with substance was cooled in the glass test-tube, and otherwise treated as if it had been a homogeneous substance. The copper container was fitted on the top with a conical movable cover, containing a tube for the thermometer, so that the temperature in the centre of the mass could be determined if desired. The conical shape of the cover was adopted in order that no splashing of the water of the calorimeter should be caused by the speedy immersion. The top fitted closely and the thin crack between it and the crucible itself was sealed by means of a narrow thin film of collodion, having a negligible heat capacity.

Fig. 3.

The time necessary for the cooling is a matter of very great importance, which perhaps has not been sufficiently heeded by some of the other experimenters. We used two methods of determining the certain acquirement of a definite temperature throughout the whole mass. In the first place successive calorimetric experiments were made, alike

in every respect, except in the length of time during which substance to be cooled was surrounded by the cooling environment. In this way, of course, insufficient lowering of temperature cold be detected; results were acceptable only when exposed for a time longer than that at which constant results began to be obtained. The length of time necessary excited some amazement, especially in the case of substances which were poor conductors. As an example, the case of iron may be cited, for which an unusually plentiful series of measurements was at hand. A given piece of iron, placed in the brass cooler, gave an apparent specific heat of 0·0834 after it had been exposed to the cooling mixture for half an hour. Successive experiments with increasingly longer times showed that not until at least an hour had been employed had the cooling reached its maximum, giving a specific heat 0·0859. The complete table of observations is given below; although it is somewhat influenced by the necessary deviations caused by experimental error, the general tendency of the results is obvious. Only the last three results were accepted as significant.

Effect of time used in cooling.
Specific heat of iron —186± to +20.

No. of expt.	Time of cooling minutes	Observed value of specific heat
A	28	0·0834
B	34	0·0836
C	35	0·0851
D	42	0·0842
E	45	0·0855
F	50	0·0844
46	60±	0·0859
47	75±	0·0862
48	120±	0·0856

Another method of determining the length of time necessary for cooling was to bore a deep hole in the substance just large enough to hold the pentane thermometer, and to observe how long a time was needed for the attainment of the same temperature there as in the cooling agent itself. The times thus found agreed with those inferred from the other method. A glance at the final table will show that enough time was allowed in each case for constancy to be obtained; in this table the times of cooling are given in connection with the other data. It will be observed that in some cases five to six hours were allowed in order surely to discover the limit, but in no case was more than two or three really necessary. Obviously, when so long a time is needed, care must be taken to supply enough of the cooling agent so that

the amount remaining at the end of the time shall still be ample. If good Dewar vessels are used, there is no difficulty about this. Substances enclosed in the copper crucibles, especially when poor conductors, required an especially long time, for obvious reasons.

The many gallons of liquid air needed for these experiments were provided by the admirable Hampson-Bradley machine, belonging to the Chemical Laboratory of Harvard College. This efficient plant, capable of producing four or five liters of liquid air per hour, was installed with the expenditure of much time by Professor Charles R. Sanger, and we take pleasure in acknowledging our indebtedness to him for this service; for without it these experiments could not have been performed.

Having discussed the cooling, we may next turn to the method of transferring the cold body to the calorimeter.

In order to effect the transference Behn removed the cold object to the calorimeter by means of a silk thread, always taking three-fifths of a second to accomplish the result. Tilden dropped the metal from the cold environment directly into the calorimeter. To us Tilden's method seemed the quicker, and therefore it was adopted. If the cold substance was in a glass test-tube the upper part of this tube was grasped by a holder of non-conducting material and with all possible speed the test-tube was inverted over the open calorimeter, and then immediately withdrawn. In the case of the brass receptacle essentially a similar procedure was adopted modified only by the shape of the receptacle. It was found, by means of blank experiments in which no substance was placed in the cooling receptacle, that this operation caused but little effect upon the calorimeter. The descending current of cold air from a test-tube taken from solid carbon dioxide produced a change of less than a thousandth of a degree in the calorimeter, and hence was beyond our power of measurement, while with liquid air the brass apparatus in the blank experiments produced a cooling effect of about seven thousandths of a degree in the calorimeter, for which correction was duly applied. The bearing of this fact upon the results will be shortly detailed.

No accurate estimation of the warming suffered by the cold object during its passage through the air had previously been made by others. Behn endeavored to guess at the value of this correction, but changed his guess between the first and second series of experiments, and in the end could not have been satisfied with it. Others have neglected entirely this quantity. Nevertheless, its determination is not a very difficult matter and one of the most important features of the

present work may be said to be the device by which this desirable result was effected. The value of the sum total of both corrections is easily found thus: — in the first place a solid bar of copper weighing about 210 grams and occupying therefore about 23 cubic centimeters was cooled, and its apparent specific heat was determined in the usual way. In the next place another cylinder, similar externally but hollow inside, weighing only about 38 grams, was treated in exactly the same way. After correcting for the small cooling effect of the air in the hollow piece[1]) the difference between the cooling effects of these two cylinders was obviously due to the difference, or about 172 grams of copper, and from the result calculated from this difference, all the other errors of experiment (except indeed purely calorimetric errors) are eliminated.

In this way the apparent average specific heat of 209·7 grams of copper cooled to -189^0 in the brass apparatus was found to be 0·0791, while that of 37·64 grams of copper was found to be 0·0798, after applying a correction of $0{\cdot}003^0$ for the cooling of the calorimeter by the air contained in the hollow cylinder. First determination was made with each piece. Because the apparent specific heat of the hollow bar was greater than that of the heavier bar, it is evident that the effect of the descending cold air from the cooling apparatus was much greater than the effect of the warming which the cold bodies suffered on passing through the air. The true specific heat of copper is easily calculated, as follows:

$$\frac{(0{\cdot}0791 \,.\, 209{\cdot}7 - 0{\cdot}0798 \,.\, 37{\cdot}64)}{172{\cdot}06} = 0{\cdot}07895.$$

Thus the preponderance of the descending cold air from the cooling apparatus was enough to make the specific heat of the large weight of copper appear $0{\cdot}2^0/_0$ too high, and that of the small weight appear $1{\cdot}1^0/_0$ too high. As the fall of temperature in the calorimeter averaged $3{\cdot}4^0$ in the former case and $0{\cdot}64^0$ in the latter case, the net effect of the cold blast from the cooling apparatus is easily seen to have been $0{\cdot}007^0$. This was tested also by blank experiments, in which no substance was placed in the cooling apparatus, but all the motions of a determination were otherwise executed. Four experiments

[1]) In order to obviate this small correction the attempt was made to use instead of the open copper cylinder one hermetically closed by brazing. Brass has a specific heat so nearly equal to that of copper as to make this possible without serious error. It was found, however, that the sudden changes of temperature soon caused the appearance of minute cracks at the joints, thus destroying the tightness of the cylinder and rendering its use unpracticable. In the future experiments the effort will be made to employ a hermetically sealed exhausted cylinder for this purpose, made wholly from one elementary substance.

of this kind showed an average of 0·0065° fall in temperature of the calorimeter under these circumstances, almost exactly the same as was calculated in an entirely different way above. Hence it is clear that the warming effect of the air upon the cold body during its exceedingly brief passage through the air of the room is negligible.

These figures apply to the brass cooling apparatus. On the other hand when the glass test-tube was used as the cooling apparatus, the apparent specific heat of the copper shell was found to be 0·0795. Comparison of this figure whith the results already mentioned shows that less cold air descended from the test-tube than from the brass apparatus, the cooling effect of the cold current being 0·005° instead of 0·007°.

A similar correction for the powdered or broken substances was obtained in the same way by cooling the crucibles or containers used to hold them, and running blank determinations with these alone, exactly in the same way as before when the crucibles were full of the substance under investigation. A small further correction had to be taken into consideration, namely, a correction due to the fact that the otherwise empty crucible was full of air at low temperature, and the heat capacity of the cold air displaced by the substance had to be taken into account. This correction rarely amounted to over 0·001°. The method of applying this correction and its amount are made clear in the specimen determination described farther on.

This determination of the calorimetric effect of the cold empty crucibles eliminates from the results both the cooling effect due to the blast of cold air and the warming effect due to the gain of heat from the atmosphere in the act of transference — both serious difficulties, which have long troubled physicists. For the first time perhaps in the history of determinations of this kind the inevitable difficulty attending the adiabatic transfer of the very cold body into a thermally sensitive warm environment has been adequately surmounted. Exactly the same method might equally well be applied to high temperatures; and it would be equally efficient if any other method of transferring the body under investigation to the calorimeter were employed, provided that the same method were adopted in every experiment and that the method introduced no danger from frost.

The third of the sequence of operations is the process of calorimetry, — the measurement of the change of temperature produced in a known heat capacity by the warming of the cool substance to the temperature of the room. Two types of calorimeters were used in the work, one for quick, the other for slow processes.

The calorimeter used for the quicker processes was essentially the Berthelot calorimeter somewhat modified for the immediate exigencies of the occasion. A platinum can, 11 centimeters in diameter and 14 centimeters tall, stood upon three cones of cork, within a considerably larger can of polished tin-plate, outside of which was packed a layer of felt, 2 centimeters thick, held in its turn by a hollow tin-plate wall. Outside of all, the calorimeter was heavily padded and covered with painted canvas. The circular cover was made of two thicknesses of tin-plate an inch apart, the space between being filled with hair felt. This cover was cut into two semicircles, which were joined with hinges so that by means of a string connecting by pulleys to a pedal, the front half could be rapidly raised and lowered again by a motion of the foot. The action was so speedy that the cover was raised for less than a second during the addition of the cooled substance.

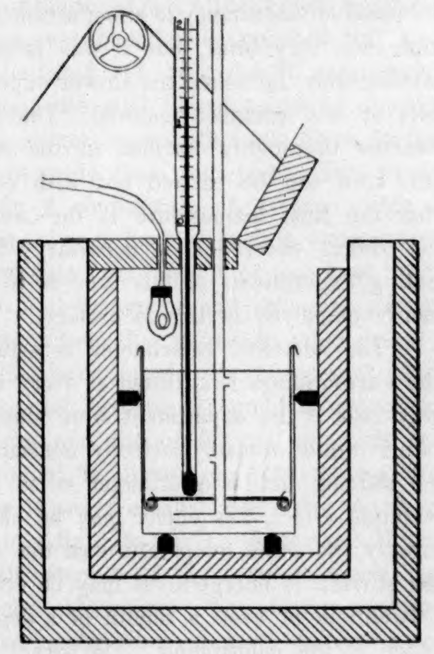


Fig. 4.

Through a hole in the back half of the cover the thermometer was inserted, through a second, the wires for a small two candle-power electric lamp which served to warm the water in the calorimeter after each determination, and through a third hole passed a glass *T* shaped centrifugal stirrer which was driven by an electric motor. The arrangement is illustrated in section by Fig. 4. The lamp was of course not lighted until after the experiment. The heating effect of the stirrer at various speeds was carefully determined. In order to prevent the pieces of metal from stopping the stirrer, a circle of copper gauze reinforced with glass rods and with large holes cut in it to insure perfect circulation, was hung by wires just above the revolving cross-arm. Approximately a liter of water was used in each experiment. In order to diminish the possible error due to inaccurate reading of the thermometer in the calorimeter, we had previously tried toluol (which

has a specific heat of about 0·44) instead of water in the calorimeter, following the example of Schütz. Experiment showed, however, that the cooling correction increased so greatly that its augmented uncertainty counterbalanced the gain. Accordingly water was always employed in the final experiments.

In this calorimeter the difference between the cooling correction before and after the experiment amounted to about 0·003° per minute per degree difference. This correction was not large enough to have its possible inconstancy to affect seriously those experiments in which the time was very brief, but it was large enough to have its uncertainty considerably influence the slower experiments with crucibles containing bits of less compact material. These often required ten minutes to become thoroughly warmed in the calorimeter. Slow experiments of this kind can be carried out with considerable success if so planned that the final temperature is the „convergence temperature" to which no cooling correction is necessary; but a still better method of executing experiments of this type is to use te adiabatic calorimeter recently employed in this laboratory.

The adiabatic calorimeter is arranged so that the temperature of the surroundings is adjusted at every stage in the experiment in such a way that if the experiment were stopped at that moment, the temperature would remain perfectly constant, neither rising nor falling. If the stirring in the calorimeter is so gentle as to produce no sensible warming effect, this object may be obtained by keeping the jacket at exactly the same temperature as the inside of the calorimeter, but if the stirring is energetic, it may be necessary to keep the jacket always a twentieth or even a thenth of a degree below the temperature of the inside of the calorimeter. The exact difference necessary may easily be found by a preliminary experiment, and the temperature is regulated accordingly. Another method of using this device is obviously to keep the inside temperatures always exactly the same and to determine the correction necessary for the energy converted into heat by the internal friction of the water, applying this to the results; but in the present case the former method was used. As the stirring correction was usually only about one one-thousandth of a degree in three minutes, the outside jacket needed to be kept about one-twentieth of a degree lower than the calorimeter itself, and perfectly consistent results could be obtained in this way.

The apparatus was sligthly different from that usually used for this purpose, because of the necessity of the sudden introduction of

the cold object. It consisted of a calorimeter surrounded by a water-jacket which could be cooled at the same rate as the inner vessel, so as to prevent any undesired heat-exchange. The platinum or copper inner calorimeter vessel was essentially like that already described. It fitted into a slightly larger can, 10 centimeters taller, from intimate connection with which it was protected by knobs of cork glued to the bottom and sides. A copper cover fitted loosely over the top of the outer can and from this was hung on thin copper tubes a diaphragm, 10 centimeters lower, which completely covered the top of the inner can without quite touching it. The bottom of this diaphragm was plated with polished tin, and both diaphragm and cover could be lifted and lowered with great speed by a suitable contrivance, so that the cold object could be quickly immersed. The thermometer and stirrer passed through holes in the cover and diaphragm and served to guide them into place. This whole apparatus was immersed to within 2 centimeters of its top within a large uncovered pail, full of water, always kept at such a temperature that the inner vessel would neither gain heat from it or lose heat to it. The outer pail was provided with a thermometer and an active stirrer. The arrangement is slightly different from that in use in other cases[1]), in which the cover also was filled into liquid. In the present case, however, the cover was not so essential; because the problem concerned a considerable fall in temperature, and the colder air below is not likely during the time of experiment to diffuse up into the warmer air above. When the calorimeter is warmer than the cover, some of heat of the calorimeter will certainly find its way to the cover. When on the other hand, it is colder, the warmth of the cover is much less likely to find its way down to the calorimeter. The danger of error was found to be so small as to be negligible in a short space of time. This form of a diabatic calorimeter, then, is suitable for measuring a cooling effect, but not so suitable for measuring a warming effect.

The manipulation of the calorimeter is simple. When both the stirrers were in active operation and the temperatures adjusted so that the temperature in the calorimeter was constant, the cover and diaphragm were raised 15 centimeters by means of a string running over a pulley to a pedal. The cold crucible containing the substance was then dropped in and the cover allowed to fall. In the same instant ice-cold water was run into the outer pail, so that the temperature of the outside jacket followed that of the inner thermometer within a twentieth of a degree; and this addition of cold water was continued in a de-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 532 (1907).

creasing stream until the inside temperature became constant. The temperature was then accurately read, and the fall was taken as the temperature change of the calorimeter.

Both of these methods of calorimetry involved an uncertainty, usually neglected, but almost if not quite inevitable in cases of this kind, — namely, the uncertainty due to the difficulty of mixing quickly the cooled water with the warmer water in the calorimeter during the period of rapid change. Attention has been called to this uncertainty by W. P. White[1]), but it was observed independently in the present investigation as well as in others now in progress at Harvard. The uncertainty is caused by the usually excessive effect of the cold body on the thermometer in its immediate vicinity, and to unequal radiation from the different parts of the inadequately stirred calorimeter, which is always cooler below that it is above. The only method of avoiding or at least of reducing this difficulty is the exceedingly active agitation of the mixture. This was the reason why a centrifugal stirrer was used; both stirrers were driven at so considerable a speed as to mix the lowest part of the liquid more thoroughly than usual.

It has been noted that the heating effect due to the stirring was found to raise the temperature of the calorimeter about one thousandth of a degree in three minutes. Provided that constancy is maintained, it is not important, according to either of the adopted methods of calorimetry, that these amounts should be known. In Berthelot's ordinary calorimeter the stirring correction is eliminated from the result if it occurs in the same measure both before and after the experiment, as well as during its progress. According to the adiabatic method the stirring correction is eliminated, provided that the temperature of the jacket is kept just enough below that of the interior to counteract it, — an adjustment which, as has been said may be and was found empirically before beginning the experiment. Hence there is no reason why very energetic stirring should not be used in a calorimeter; and in cases of this kind this action is necessary if accurate results are to be obtained.

Some surprise may be caused by the comparatively quick warming of the substance which had taken so long to cool. Material which required two or three hours to reach a constant low temperature, could be warmed in the calorimeter in fifteen minutes. This apparent inconsistency becomes easily explainable on further thought, however. In the calorimeter the bar of metal itself or crucible containing the

[1]) Physical Review 1909.

substance was in immediate contact on all sides with the violently agitated water, capable of putting heat into it with great speed. There is no intervening wall which acts as a deterent to thermal change as there was in the cooling apparatus.

After each determination the lamp inside the calorimeter was lowered into the water and lighted; the water was thus warmed as much as it was expected that the next immersion of cold metal would cool it. The lamp was then pulled up once more close to the cover where its heat capacity could not affect the temperature change. The amount of water drawn out on the surface of the lamp was only about one third of a gram, and as it was never immersed more than twice without reweighing the calorimeter, no error could have come from this cause. In order to economize time, the substance from one determination was allowed to remain in the calorimeter and another one was thrown in upon the top of it, allowance being made of course for the heat capacity of the first substance. This process could not be continued indefinitely, as the accumulation of substance in the calorimeter occupied too much space. Rarely more than three specimens of material were allowed in the calorimeter at the same time.

Before going into further details concerning the final experiments, it may be well to insert parenthetically a brief statement concerning our work with other methods. All the methods which have been used for this purpose were tested in order to be sure that the foregoing procedure was really the best; and we did not proceed with the final experiments until we were satisfied that the other methods were less satisfactory. The method of Trowbridge and Schmitz, involving the direct immersion of the substance in liquid air and allowing the liquid to evaporate before immersion in the calorimeter, was tried upon two metals, bismuth and zinc. The method has the advantage of great speed. The cooling is rapid, and it was possible to make a number of determinations on one dry day, when all the conditions seemed favorable. Three results with bismuth gave values for the specific heats (between -190^0 and $+17^0$), 0·0285, 0·0277, 0·0295, with an average 0·0286. This average, to be sure, is but little higher than that obtained by the other method, namely, 0·283; but it will be seen by referring to the data given in the larger table that by our method the difference between the extremes was much less, amounting to only 3 percent instead of 6 percent. A similar series with zinc, gave results ranging from 0·0836 to 0·0846. In this case the agreement was better, but the average 0·0841 was distinctly lower instead of higher than the value

0·0846 obtained by the other method. It was clear that if one waited exactly the right length of time for the liquid air to evaporate and allowed just enough warming to counterbalance the frost collected during the evaporation of the last traces, good results might be obtained; but it is equally clear that there was no sure criterion of the attainment of this precise point. Therefore, the method was abandoned.

The Person-Dewar-Schmitz method of weighing the ice jacket formed by immersing the cold body into ice-cold water in a freezing environment, was also tried. The experiment was conducted in a room kept at a temperature of 0°. The calorimeter was surrounded by a jacket filled with broken ice. The cold object was transferred to the ice-cold water, and suspended there by means of a silk thread. After thirty minutes it was withdrawn, dried on cold filter paper, and put into a weighing bottle of known weight. Pure ice, contained in a copper tube, was the substance experimented upon. Four results for the average specific heat of ice between — 78·4 and 0° ranged from 0·422 to 0·477; and five results for the average specific heat of ice between — 188 and 0° ranged between 0·329 and 0·362. The results in each series showed a range of inaccuracy nearly three times as great as that obtained by the other method, using either the adiabatic or the plain calorimeter. Out of nine determinations made with these latter instruments and the methods finally adopted, the observed average specific heat for the range — 188 to 0° varied only between 0·332 to 0·347; and the mean result, 0·340, had a probable error of less than one-fourth as great as that by the method involving the formation of an ice jacket. These experiments with ice will be recounted in full in another place. They are given here only to show that the Person-Dewar-Schmitz method was given a fair trial, and found less satisfactory than the method finally adopted.

Calibration of thermometers.

All temperatures were referred to the international hydrogen scale.

In addition to the ordinary kind of Beckmann thermometers, used in the outer jacket and in the other places, two kinds of standardized thermometers were used in this work. For the very low temperatures a pentane thermometer was employed. This was graduated in degrees between + 50 and — 200; it could be read to within one tenth of a degree by means of a magnifying glass. By comparison with accurate thermometers it was found to be exact at the temperature of the room. In boiling pure oxygen it registered — 182·5, the usually

accepted boiling point of this liquid. The liquid oxygen was made ready by passing oxygen gas of considerable purity from a cylinder under pressure in a slow stream into a test-tube immersed in liquid air, and then pouring the pure liquid into a vacuum flask which had previously been cooled with liquid air. The thermometer was immersed at various depths in the liquid, and as the oxygen boiled freely, (the vacuum protection being somewhat imperfect) very constant readings were obtained. The difference between the reading of the thermometer when the bulb was entirely in the liquid and the reading when it was entirely in the vapor over the liquid amounted to only 0·2°. The barometer was read at the same time, and the readings reduced to standard pressure. The column was wholly immersed in the cold atmosphere and the readings thereafter taken were also made with the column fully cooled. As these readings agreed almost exactly with the accepted value for the boiling point of oxygen, the thermometer was considered as correct at these low temperatures.

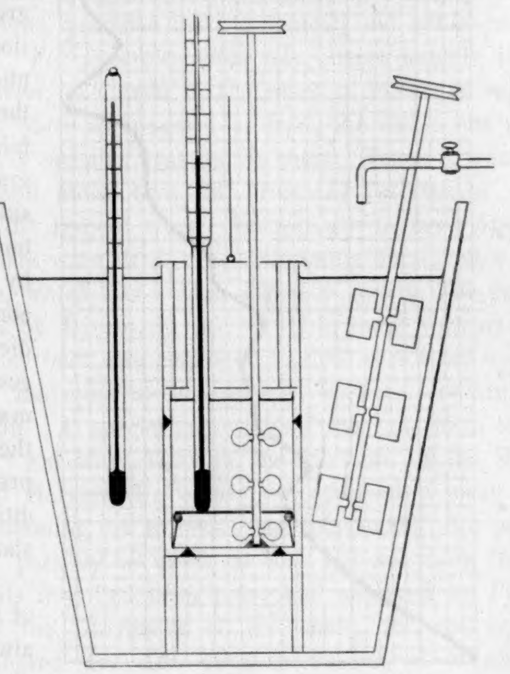


Fig. 5.

The other thermometer, that used in the calorimeter, was an accurate mercury thermometer of the usual Beckmann type, manufactured in Bonn. It had a range of 5 degrees and was graduated to hundredths of a degree, but these graduations could easily be subdivided so that the thousandths were fairly certain. A light electrical hammer was attached to the top, and before taking each reading this was operated in order to overcome the tendency of the mercury to adhere to the tube. The standardization of this thermometer was carried out with the greatest possible care. It was compared with two standards, named Baudin 15276 and Baudin 15200, which had been standar-

dized with great care by the Bureau Internationale des Poids et Mesures. The comparison was made in the calorimeter itself with the same amount of protruding column as was exposed in the actual readings, and every two-tenths of a degree throughout its length corrections were determined. In computing the true temperature of each point of comparison by means of the readings of the French thermometers, these were of course observed by means of the cathetometer with the greatest care and all corrections of every kind were applied to the results. Because the curve was found to be a fairly regular one, as the diagram shows (Fig. 6), it was assumed that the intervening temperatures could be found by simple interpolation. No correction besides those indicated by the curve were necessary as regards the Beckmann thermometer, because the conditions of its use were precisely similar to the conditions under which it was standardized.

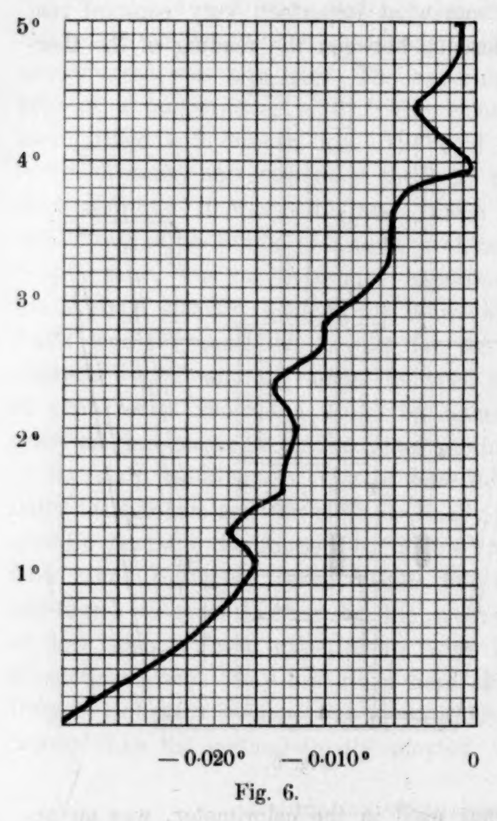


Fig. 6.

The corrected readings of the standard thermometers always agreed within a few thousandths of a degree, so that their average was a safe standard of reference. Several other thermometers standardized in the same way agreed almost precisely with ours, when due allowance was made for the corrections of each. In no case was the march of the thermometer while read enough to cause any appreciable lag.

The room devoted to these calibrations as well as the other experimental work was kept at a fairly constant temperature throughout all the time occupied by them.

Substances.

As the calorimetric part of the work could hardly have attained a greater accuracy than 0·5 percent, very great purity of material was unnecessary. It is well known that the specific heats of the substances are nearly additive, a fact which is illustrated by Neumann's rule for compounds[1]). Thus one percent of an impurity of copper in zinc would produce only a vanishingly small effect upon the specific heat, and even when the atomic weight is fairly different, the impurity would usually not be serious, provided that its quantity did not exceed one-tenth of one percent. For example, silica has almost exactly the same specific heat as silicon; and even in the cases of elements with very high atomic weight, such as tungsten or lead, the oxide has no more than twice as great a specific heat as the metal. Hence it would be supererogatory to spend much time in preparing substances of extraordinary purity for the present work. Accordingly in most cases commercially pure materials were used. The aluminium employed was the commercial substance, which has a high degree of purity. The particular bar was that used by Richards and Stull in their work upon compressibility; and similar bars also employed in that work were used in the cases of many of the other metals, namely, bismuth, cadmium, magnesium, silver, and tin. A special bar of zinc was cast from the purest commercial „C. P.“ rod zinc. Through the kindness of the Metallurgical Department of Harvard University we obtained a piece of pure electrolytic iron, containing not over two one-hundredths of a percent of phosphorus, and possibly as much carbon, but not more than that of anything else. This iron had been made and analyzed by Professor C. F. Burgess of the University of Wisconsin, and was used in the experiment numbered 47. The other piece was of Swedish wrought iron of high commercial purity. Pure resublimed arsenic in the form of small crystalline lumps was used. They conducted heat very slowly and had to be cooled for at least five hours. Small lumps of very pure graphite were used for carbon. The chromium consisted of crystalline grains of 99 percent purity, provided by the kindness of the Roessler Hasslacher Company. This firm supplied us also with manganese of equal purity, and molybdenum also in crystalline grains, said to contain 98 percent of the pure metal. Two samples of cobalt were used. The first was of doubtful purity; the second sample of cobalt and the nickel were the purest in the laboratory. Probably each

[1]) Ostwald, Lehrbuch I, 971 (1891).

contained some of the other; but this fact would make no difference in the results, because the two have so nearly the same specific heat. Pure lumps of silicon, prepared by the Acheson Graphite Company, and furnished by the kindness of Mr. F. J. Tone, were employed. A bar of thallium, containing only the merest trace of lead and no other known impurity, was used.

A stick of clear yellow phosphorus, and sulphur in the form of pure crystals of the low-temperature rhombic phase were employed. For platinum a long narrow platinum crucible of the type used by J. Lawrence Smith for alkali-determinations was used, filled with pieces of scrap platinum, and the cover made tight with collodion. This probably contained some iridium. Several copper bars were used, of the best commercial purity, which was more than enough for the present purpose. The gold also was very pure.

Probable error of the results.

Each determination involves at least four measurements which are open to error. They are the weight of substance, the water equivalent of the calorimeter, the temperature change of the metal, and the temperature change of the water. In addition, those experiments in which the substance was contained in another receptacle involved the determination of similar quantities pertaining to this receptacle alone. The first of these quantities is so easily determined that there could be no doubt concerning it. The second also is entirely outside of serious danger of error, for the water-equivalent of the calorimeter could be determined with sufficient exactness by weighing its various parts and computing their heat capacity with the help of their known specific heat. Most of the water-equivalent was due to the liter of water, which was weighed to within less than one tenth of one percent. Where the substance was not contained in another receptacle, an error in either of these measurements would obviously affect the result in direct proportion.

The effect of errors in the temperature-readings, although no less simple, is perhaps worthy of a moment's discussion. In the case of the experiments with liquid air the error of reading the low temperature might have been as much as two-tenths of a degree. This would cause an error of about one-tenth of one percent in the results. The temperature change of the calorimeter was probably determined to within 0·003° of a degree. Here we come to the most obvious of the hindrances to accuracy in the process. In those cases where the temperature change was three or four degrees, 0·003° would amount to

only one-tenth of one percent, but on the other hand in those cases where the temperature change amounted to less than two tenths of a degree, the possibility of error from this cause would amount to over one percent. Because many of the substances gave a temperature change of over a degree, the range between the extreme values due to this cause ought not usually to exceed 0·3 percent and, as a matter of fact, the results show that greater accuracy than this was not attained in those cases where we were obliged to use small amounts of material. In order to overcome the uncertainty, a number of experiments were made in each case, the experiments being usually continued until the probable error of the series, calculated according to the theory of least squares, and the well known equation: — Probable error $= 0{\cdot}67 \sqrt{\dfrac{d^2}{n(n-1)}}$, was half a percent or less. It is well known that the theory of least squares does not apply with any considerable authority to the average of a small number of experiments, and it may be that the error of the individual averages is occasionally greater than this, but in some cases undoubtedly it is less; and this rule seemed as good a criterion as any to decide whether or not a given process had been pushed as far as was worth while to push it.

To these probable causes of error yet another is to be added, that due, namely, to possible impurity in some of the substances. While some are easily obtainable in a state of sufficient purity, others are very difficult to free from small quantities of contaminating material. Nevertheless, as has been shown, the effect of an impurity upon these particular properties under investigation was comparatively small.

A careful study of the results will show that the deviations of individual experiments from the several averages are sometimes greater than correspond to the conclusions reached above, especially in the case of larger masses of material. The reason for this is undoubtedly to be found in the irregular currents within the calorimeter, produced by the sudden introduction of a large mass of very cold material. Because of these irregular currents, the cooling correction during the first two or three minutes cannot be accurately determined, or accurately corrected by the adiabatic calorimeter. This cause of error may be corrected by having an inner vessel within the calorimeter, and by actively stirring the annular space full of water between the two, — a device which has been used successfully in later experiments of another kind in this laboratory, but was not invented soon enough to be applied in the present series of experiments.

A few typical examples in full.

Having now described in a general way the various separate features of the work, we may give the figures of a few cases in detail, in order that all the calculations and observations may be duly comprehended. After this has been done, the great bulk of the observations may be condensed into a consistent table, giving the essential data, but not separate observations. Let us take, for example, an experiment chosen at random, namely, that designated no. 19, involving the determination of aluminium. The bar of metal having been cooled for two and one half hours, the stirrer in the calorimeter was started and the rate of cooling of the vessel was determined by reading the thermometer every minute until this rate was well established. At the beginning of the next minute, the metal was transferred to the calorimeter as rapidly as possible, the cover of the calorimeter being quickly raised during this almost instantaneous transference. The thermometer was then read every minute, only one reading having been lost, until a definite rate of cooling was again well established. The following are the figures; it will be seen that the metal was very soon warmed to the temperature of the calorimeter.

Time	Reading	Time	Reading
2·51	2·447	2·55	1·00 ±
2·52	2·443	2·56	0·910
2·53	2·439	2·57	0·910
2·54	Immersion	2·58	0·910
		2·59	0·910

At the beginning of the experiment the apparatus was cooling at a rate of 0·004° per minute. Evidently the thermometer at the moment of immersion must have read 2·435. Two minutes later the reading was 0·910, which remained exactly constant. During the first minute after the immersion the rate of cooling must have been about half way between, or 0·002° per minute. Thus the final reading would have been 0·912° ± 0·001 if there had been no exchange of heat with the surroundings. The temperatures corresponding to these readings were 20·630° and 19·103° respectively, hence the corrected fall of temperature was 1·527°. Of this, 0·007° has been shown to be due to the cold current of air from the apparatus, hence the fall due to the cold aluminium was 1·520°.

The water equivalent which was cooled to this extent was found as follows. The platinum calorimeter weighed 177·0 grams when empty; the copper gauze weighed 24·4 grams, and the glass stirrer and rods

weighed 24·8 grams. Filled with water the calorimeter weighed 1283·8 grams. Hence the water equivalent was made up as follows:

Water		1057·6 grams
Platinum, 177 . 0·032	=	5·66 „
Glass, 23·2[1]) . 0·16	=	3·72 „
Copper gauze, 24·4 . 0·093	=	2·27 „
Thermometer	=	1·54 „
Total		1070·8 grams.

As in successive experiments the weight of water was always found by weighing the calorimeter and fittings, it was found convenient to calculate the water equivalent by subtracting from the total weight the constant quantity $(177{\cdot}0 + 24{\cdot}4 + 24{\cdot}8 - 5{\cdot}66 - 3{\cdot}72 - 2{\cdot}27 - 1{\cdot}54) =$ 213·0 grams, the result giving at once the desired quantity. Thus in this case $1283{\cdot}8 - 213{\cdot}0 = 1070{\cdot}8$ as before.

The heat taken from the system by the cold metal was then $1070{\cdot}8 . 1{\cdot}520 = 1627{\cdot}6$ calories at 20°, and this heat warmed 45·6 grams of aluminium from $-185{\cdot}7$ to $+19°$, or 204·8° in all. Hence the average specific heat of aluminium over this range is found to be $1627{\cdot}6 / (45{\cdot}6 . 204{\cdot}8) = 0{\cdot}1743$.

Four other determinations with the same piece of aluminium gave similar results. These are tabulated below in the final table.

Silver, bismuth, cadmium, copper, iron, magnesium, phosphorus, lead, platinum, tin, thallium, and zinc were determined in precisely this fashion with the same precautions and the same corrections, except that in the cases when the glass cooling apparatus was used, a correction of 0·005° instead of 0·007° was applied for the descending current of air.

The other substances, namely, arsenic, carbon, cobalt, chromium, manganese, molybdenum, nickel, palladium, sulphur, antimony and silicon were cooled in copper crucibles and transferred together with these crucibles into the calorimeter. Therefore, in these cases the experimentation was somewhat different; and a detailed example may be given, in order to show the method of procedure. The first of the determinations of manganese (No. 54) may be taken at random as a typical specimen. The metal in small pieces, contained in the fifth of the copper crucibles, was cooled for two hours to the temperature of $-186{\cdot}5°$ (or 205·8° below the temperature of the air). The adiabatic calorimeter was made ready and adjusted so that its temperature re-

[1]) 1·2 grams of the stirrer were not immersed in water.

mained precisely constant. After this had been proved by an adequate number of thermometer-readings, the very cold crucible containing the manganese was immersed in the water of the calorimeter. For thirteen minutes following the immersion, the temperature of the water steadily fell with decreasing speed, and this fall was carefully matched in the surrounding jacket. After fourteen minutes the thermometer became constant again. The following are the readings:

Time	Thermometer Readings	Time	Thermometer Readings
1·10	2·232	1·26	1·193
1·11	2·232	1·27	1·190
1·12	2·232	1·28	1·190
1·13	Immersion	1·29	1·190
1·20	1·260	1·30	1·190
1·25	1·200		

The temperatures corresponding to the two constant readings 2·232 and 1·190 were respectively 20·423° and 19·380°, indicating a fall of 1·043°. The total water equivalent computed as before, was just 1000 grams; hence the cooling effect amounted to 1043 calories. Because the crucible full of air alone had an average heat capacity of 1·223, the quantity of heat $1{\cdot}223 . 205{\cdot}8^{0} = 252$ calories was due to it; leaving 791 calories as the difference between the heat taken in by the manganese and the air which it displaced. These 6 cubic centimeters of cold air are easily calculated to require about 1 calorie for this purpose. Hence 792 calories was the amount taken in by the manganese. As this heat raised 41·04 grams of manganese from $-186{\cdot}5^{0}$ to $+19{\cdot}4^{0}$, the average specific heat over this range is found to be 0·0938. The almost negligible correction for the air displaced is most conveniently applied by adding 0·001° to the observed temperature change of the calorimeter, and this method of correcting the results has been used in every case in the table below. Three other similar determinations were likewise made and are recorded in the table.

This table, which contains all the determinations not rejected because of inadequate time of cooling or for other good cause, is arranged alphabetically according to the symbols of the elements. This method of tabulation, adopted by the Zeitschrift für anorganische Chemie in publishing international atomic weights, commends itself for international usage. In those cases in which the column next to the last (*C*) is left empty, no containing vessel was used for the element under investigation. In the other cases there is recorded in this column the

average heat capacity of the containing vessel, which must always be multiplied by the total rise of temperature ($\Delta t'$) given in the column next preceding to find the amount of heat subtracted from the calorimeter by the containing vessel.

These heat capacities were determined just as in the cases when the crucible contained other materials. For example, the empty crucible, No. 5, weighing 15·68 grams, was found on the average to lower 1000 grams of water 0·2568° on being itself raised through 210° from a temperature of — 190° to that of the room; hence its heat capacity was 1·223 under these circumstances. Four determinations were made with each crucible, and in one or two cases, where the crucibles needed slight repairs, minor corrections were applied for the amount of copper or solder needed for this purpose. The details of the individual determinations need not be given. It is true that, because the specific heat of the copper varies somewhat with the temperature, a value found for the crucible down to — 190° would not exactly apply for the average down to — 185°, but the difference is smaller than the other errors of observation and may be neglected in the present calculation.

After these explanations, the table may be given now in full. The results for the specific heats, expressed in 20°-calories divided by international centigrade degrees, are given in the last column. The experiments have been re-numbered, for convenience in reference. The general equation for calculating all the results is:

$$\frac{H\Delta t - C\Delta t'}{W\Delta t} = \text{specific heat of substance,}$$

the symbols being given and defined at the head of the respective columns.

Data and results; specific heats of 25 elements.

No. of Exp.	Symbol of element	Weight of element	Time cooled (minutes)	Water equivalent of calorimeter = H	Final t^o	Corrected fall of t^o of water = Δt	Rise of t^o of element = $\Delta t'$	Heat capacity of containing vessel = C	Specific heat of element
1	*Ag*	81·61	120	1008·0	19·2	0·871	205·2		0·0524
2		„	33	1107·0	18·2	0·777	209·7		0·0502
3		„	120	906·2	19·0	0·937	207·4		0·0502
4		„	80	931·5	18·3	0·944	206·9		0·0521
5		„	60	945·7	19·9	0·922	210·4		0·0508
6		„	65	1022·0	17·8	0·841	206·3		0·0510
								Average	0·0511

No. of Exp.	Symbol of element	Weight of element	Time cooled (minutes)	Water equivalent of calorimeter = H	Final t^o	Corrected fall of t^o of water = Δt	Rise of t^o of element = $\Delta t'$	Heat capacity of containing vessel = C	Specific heat of element
7	*Al*	45·6	60	1069·5	18·7	1·539	207·2		0·1743
8		„	—	1009·0	19·8	1·645	208·6		0·1745
9		„	150	1070·7	19·1	1·520	204·8		0·1743
10		45·7	120	1131·7	18·6	1·455	205·0		0·1758
11		„	120	1129·0	18·2	1·459	205·7		0·1754
								Average	0·1748
12	*As*	27·16	180	1045·0	18·3	0·609	201·3	1·262	0·0700
13		26·87	240 (?)	1003·0	20·1	0·642	209·1	1·172	0·0710
14		„	180	1018·0	19·8	0·621	206·1	1·172	0·0706
								Average	0·0705
15	*Au*	24·83		979·3	20·0	0·159	209·0		0·0301
16		„	45	1031·9	21·7	0·150	208·7		0·0299
17			90	1018·8	22·0	0·149	208·1		0·0294
		„	150	1014·2	22·0	0·150	208·0		0·0294
								Average	0·0297
18	*Bi*	146·35	180	943·9	19·3	0·904	209·6		0·0278
19		„	20	889·0	17·9	0·970	203·3		0·0290
20		„	60	960·5	18·4	0·897	205·4		0·0286
		„	—	1008·4	19·3	0·861	210·3		0·0282
								Average	0·0284
21	*C*	15·31	180	1040·0	20·3	0·576	211·3	1·370	0·0956
22		„	180	1051·1	20·8	0·566	209·8	1·370	0·0958
23		„	210	1067·7	21·3	0·556	208·3	1·370	0·0967
24		„	240	1004·0	20·8	0·588	208·3	1·370	0·0956
								Average	0·0959
25	*Cd*	126·76	160	1011·0	18·6	1·338	206·1		0·0518
26		„	180	1017	14·4	1·283	201·9		0·0510
27		„	30	1087·9	17·1	1·221	203·1		0·0516
28		„	30	949·7	18·4	1·434	207·4		0·0518
								Average	0·0515
29	*Co*	40·75	33	894·8	20·3	0·771	205·9		0·0822
30		„	60	929·3	20·3	0·739	204·6		0·0824
31		51·34	43	1003	19·4	1·144	206·8	1·262	0·0834
32		„	40	1028·5	18·4	1·105	205·4	„	0·0831
								Average	0·0828
33	*Cr*	33·10	24	880·4	18·3	0·906	203·9	1·25	0·0804
34		33·431	210	963·0	19·7	0·822	202·7	„	0·0794
35		„	60	903·7	20·0	0·876	204·7	„	0·0783
								Average	0·0794

No. of Exp.	Symbol of element	Weight of element	Time cooled (minutes)	Water equivalent of calorimeter = H	Final t^o	Corrected fall of t^o of water = Δt	Rise of t^o of element = $\Delta t'$	Heat capacity of containing vessel = C	Specific heat of element
36	*Cu*	37·64	90	981·0	21·0	0·630	210·4		0·0780
37		”	90	980·0	20·3	0·635	209·2		0·0790
38		”	120	978·0	21·1	0·641	209·1		0·0796
39		”	120	985·4	22·7	0·634	210·2		0·0789
40		”	100	976·0	20·1	0·631	207·4		0·0789
								Average	0·0789
41	*Cu*	227·6	105	1008·0	19·3	3·717	208·0		0·0791
42		212·5	105	1041·3	19·5	3·350	209·0		0·0785
43		”	120	1024·0	20·1	3·409	207·6		0·0791
44		”	75	1000·0	20·1	3·490	208·7		0·0787
45		183·2	80	985·0	20·3	3·042	207·3		0·0789
								Average	0·0789
46	*Fe*	133·2	60	890·4	17·4	2·587	201·4		0·0859
47		133·2	75	910·2	16·5	2·557	202·5		0·0862
48		124·0	120 ±	934·0	18·0	2·326	204·6		0·0856
								Average	0·0859
49	*Mg*	24·95	36	1106·5	16·4	0·986	207·4		0·211
50		”	28	1105·0	16·3	0·967	203·6		0·210
51		”	78	867·0	19·5	1·209	205·7		0·204
52		24·89	—	1072·0	19·6	1·009	209·6		0·207
53		”	33	1006·9	18·8	1·066	206·8		0·208
								Average	0·208
54	*Mn*	41·04	120	1000	19·3	1·044	205·8	1·223	0·0938
55		38·70	90 —	1014·0	21·4	0·994	209·4	”	0·0928
56		”	120 ±	1019·2	20·7	0·983	208·3	”	0·0930
57		”	210	1016·0	18·7	0·977	206·2	”	0·0927
								Average	0·0931
58	*Mo*	38·03	60	1026	21·1	0·664	210·5	1·080	0·0567
59		38·31	100	1013·6	20·9	0·640	203·9	”	0·0549
60		”	105	1042·8	21·5	0·630	206·5	”	0·0548
61		”	120	1015·0	20·7	0·669	211·2	”	0·0557
								Average	0·0555
62	*Ni*	96·83	—	1002	18·3	1·922	200·3	1·223	0·0867
63		95·94	60 ±	1029·5	19·6	1·926	209·1	”	0·0861
64		”	60 ±	1029·0	19·5	1·916	204·5	”	0·0877
65		”	60	1026	19·2	1·918	205·2	”	0·0872
								Average	0·0869
66	*P*	33·65	120	1024·1	19·9	1·117	204·9		0·166
67		33·71	105	996·4	19·5	1·163	203·8		0·169
68		33·46	120 ±	1048·7	21·1	1·115	107·4		0·169
69		33·64	150	1059	17·9	1·112	205·6		0·170
								Aver ag	0·169

No. of Exp.	Symbol of element	Weight of element = W	Time cooled (minutes)	Water equivalent of calorimeter = H	Final t^o	Corrected fall of t^o of water = Δt	Rise of t^o of element = $\Delta t'$	Heat capacity of containing vessel = C	Specific heat of element
70	*Pb*	182·81	—	958·3	18·0	1·142	199·5		0·0300
71		„	60 ±	950·9	18·9	1·192	204·5		0·0303
72		„	120 —	950·1	18·0	1·171	204·2		0·0298
73		„	50	1004·0	19·8	1·120	207·8		0·0296
74		182·7	135	994·9	22·2	1·168	210·8		0·0302
								Average	0·0300
75	*Pd*	39·41	165	1015·0	21·4	0·694	207·4	1·370	0·0514
76		„	240	1009·6	21·4	0·692	204·4	1·370	0·0522
								Average	0·0517
77	*Pt*	65·69	180 ±	953·0	20·8	0·412	208·8		0·0286
78		„	—	920·3	21·1	0·425	213·1		0·0279
79		„	90 ±	979·0	21·5	0·401	212·0		0·0282
80		„	150	1020·8	18·5	0·357	208·9		0·0266
								Average	0·0279
81	*S*	15·51	120	956·4	21·0	0·708	209·0	1·080	0·141
82		17·30	90	1024·7	21·4	0·714	207·4	1·223	0·133
83		„	120	1019·9	17·8	0·686	204·8	„	0·127
84		„	240	991·4	19·3	0·685	202·3	„	0·123
								Average	0·131
85	*Sb*	51·33	120 ±	1053·9	21·9	0·751	209·1	1·360	0·0473
86		„	90	1019·6	21·2	0·759	206·2	„	0·0466
87		51·31	180 ±	1017·5	18·7	0·747	204·1	„	0·0461
88		51·28	90 ±	957·3	20·4	0·818	206·4	„	0·0475
89		„	360	1048·3	21·0	0·753	208·7	„	0·0473
								Average	0·0469
90	*Si*	17·05	180	1032·2	20·4	0·643	209·2	1·172	0·117
91		„	180	1050·5	20·1	0·634	209·1	„	0·118
92		„	180	1013	19·6	0·657	208·1	„	„
93		„	420	1065	19·4	0·620	206·9	„	„
								Average	0·118
94	*Sn*	113·1	40	1010	19·3	1·150	206·3		0·0498
95		„	30	1080	19·2	1·072	204·5		0·0501
96		„	90	1132·5	20·4	1·050	210·4		0·0500
97		„	20	1130	19·8	1·043	207·1		0·0503
98		„	110	1128·5	20·8	1·041	205·3		0·0505
99		„	48	1127	18·5	1·039	205·0		0·0505
								Average	0·0502
100	*Tl*	89·45	180	953·5	21·7	0·591	210·7		0·0299
101		„	210	1013·2	20·6	0·556	211·0		0·0298
102		89·25	120	972·6	21·9	0·557	206·4		0·0294
103		89·20	180	978·5	20·8	0·562	211·8		0·0291
								Average	0·0296

No. of Exp.	Symbol of element	Weight of element $= W$	Time cooled (minutes)	Water equivalent of calorimeter $= H$	Final t^o	Corrected fall of t^o of water $= \Delta t$	Rise of t^o of element $= \Delta t'$	Heat capacity of containing vessel $= C$	Specific heat of element
104	*Zn*	113·445	38	1015·5	18·3	1·956	205·8		0·0851
105		"	60	1024·4	19·1	1·906	203·1		0·0847
106		"	38	1014·5	18·9	1·948	107·5		0·0839
107		114·4	47	1068·3	20·6	1·854	204·1		0·0848
								Average	0·0846

It is a matter of no small interest to compare these results with the determinations made by others in order to form some idea of their probable errors. This comparison is given in the following table, which contains in the second column the several averages calculated from the preceding table, while in the succeeding columns are given the work of five other investigators. The last column of the table gives the heat capacity of one gram of each element in terms of mayers — the mayer being the heat capacity which is raised one degree by one joule of energy.

Specific heats of twenty-five elements.

	In calorie-units.						In mayers
	Richards and *Jackson*	*Behn*	*Trowbridge*	*Tilden*	*Schmitz*	*Nordmeyer* and *Co.*	Heat capacity of 1 gram of each element
Ag	0·0511	0·0519		0·052	0·0514		0·214
Al	0·1748	0·173	0·183	0·168	0·172	0·182	0·731
As	0·0705						0·295
Au	0·0297					0·033	0·124
Bi	0·0284						0·119
C	0·0959	0·106					0·401
Cd	0·0515	0·0517					0·215
Co	0·0828			0·082	0·084		0·346
Cr	0·0794					0·086	0·332
Cu	0·0789	0·0796	0·0868		0·0798		0·330
Fe	0·0859	0·0853	0·0911		0·089		0·359
In	0·058						0·242
Mg	0·208					0·222	0·870
Mn	0·0931						0·389
Mo	0·0555					0·062	0·232
Ni	0·0869	0·0857		0·0838	0·0840	0·092	0·363
P	0·169					0·178	0·706
Pb	0·0300	0·0310					0·125
Pd	0·0517						0·216
Pt	0·0279	0·0293					0·117
S	0·131						0·555
Sb	0·0469	0·0473					0·196
Si	0·118						0·493
Sn	0·0502	0·0501					0·210
Tl	0·0296				0·030	0·079	0·124
Zn	0·0846	0·0848			0·0836		0·354

It is immediately apparent that the work of Behn is by far the best of the previous investigators. If his value for carbon — an element giving very various specific heats under varying circumstances — be left out of account, his results average only about one percent higher than ours, some of the results approaching ours very closely. On the other hand the results of Trowbridge average 6 percent higher than ours, and those of Tilden average 1·5 percent lower. Some of the results of Schmitz appear to be too high and some too low, as one would have expected from the method which he employed. The work of Nordmayer gives in every case values which are undoubtedly high, and the error appears to be greater in the cases of elements with low specific heat and high atomic weight. The excess varies from 4 to 12 percent, averaging about 7 percent. These deviations are not unexpected; for the method is one which can lay no great claim to accuracy, as has already been pointed out. In brief, comparison with the older work would tend rather to support than to undermine confidence in the present series of figures. It is therefore worth while to compare the specific heats at these low temperatures with the best values for the specific heats at higher temperatures, in order to discover whether or not any systematic variations are to be detected. The following table contains in parallel columns the gram-atomic heat capacity, ordinarily known as the „atomic heat“ over the two ranges of temperature. In the last column are given the differences between the two values for each case. The values are expressed in terms of the ordinary unit for specific heat, namely in terms of calories divided by centigrade degrees. This unit is more familiar than the C. G. S. unit, and hence its use may make the matter more intelligible than if the values were expressed in terms of mayers. The values for the specific heats at ordinary temperatures are due to many experimenters, the most probable values having been chosen from among the collected data in the most recent edition of Landolt and Börnstein's admirable tables.

The atomic heats of the twenty-five elements represented in the table range between 1·15 and 6·21 for the lower temperature interval and between 2·39 and 6·7 for the higher temperature interval. The average of the first series is 5·06; the average of the second series is 5·98. Neglecting the first four elements with low atomic weights (which have always been known to be irregular) the average of the first series is 5·35 and the average of the second 6·2. The extreme difference between the values is greater in the first column than in

The atomic heats of twenty five elements.
Arranged in the order of the atomic weights.

Name	Symbol	Atomic weight (Internat. 1909)	Specific heat in calorie units — 188° to — 20°	„Atomic heat" in calorie units — 188° to + 20°	„Atomic heat" in calorie units + 20° to + 100°	Difference
Carbon (Graphite)	*C*	12·00	0·0959	1·15	2·4	1·2
Magnesium	*Mg*	24·32	0·208	5·06	6·0	1·0
Aluminium	*Al*	27·1	0·1748	4·73	5·8	1·1
Silicon	*Si*	28·3	0·118	3·34	5·2	1·9
Phosphorus	*P*	31·0	0·169	5·24	6·3	1·1
Sulphur	*S*	32·07	0·131	4·20	5·6	1·4
Chromium	*Cr*	52·1	0·0794	4·14	5·6	1·5
Manganese	*Mn*	54·93	0·0931	5·12	6·7	1·6
Iron	*Fe*	55·85	0·0859	4·78	6·5	1·7
Nickel	*Ni*	58·68	0·0869	5·09	6·3	1·2
Cobalt	*Co*	58·97	0·0828	4·88	6·2	1·3
Copper	*Cu*	63·57	0·0789	5·01	5·9	0·9
Zinc	*Zn*	65·37	0·0846	5·53	6·1	0·6
Arsenic	*As*	75·0	0·0705	5·29	6·2	0·9
Molybdenum	*Mo*	96·0	0·0555	5·33	5·7	0·4
Palladium	*Pd*	106·7	0·0517	5·51	6·3	0·8
Silver	*Ag*	107·88	0·0511	5·51	6·1	0·6
Cadmium	*Cd*	112·4	0·0515	5·79	6·2	0·4
Tin	*Sn*	119·0	0·0502	5·97	6·5	0·5
Antimony	*Sb*	120·1	0·0469	5·62	6·0	0·4
Platinum	*Pt*	195·0	0·0279	5·45	6·3	0·8
Gold	*Au*	197·2	0·0297	5·86	6·1	0·2
Thallium	*Tl*	204·0	0·0296	6·04	6·7	0·7
Lead	*Pb*	207·1	0·0300	6·21	6·3	0·1
Bismuth	*Bi*	208·0	0·0284	5·91	6·3	0·4
Average	—	—	—	5·06	5·98	0·92

the second, and on the average the second column is about 15 percent lower than the first. No other value is found to remain so constant as that of lead, which has been known for some time to be singularly unchangeable in this respect.

These relations may be perhaps better studied by comparing the differences in individual cases between the two sets of figures. These differences are given in the last column of the table. Inspection shows among their apparent irregularities distinct traces of systematic relationships. In the first place, the difference between the average specific heat at the higher range of temperature and that at the lower range of temperature is usually less with the higher atomic weights than with the lower atomic weights. Thus in the lower quarter of the table there are no values in the last column above 0·8. The last eight values, representing the higher atomic

weights, average about 0·4, whereas the first eight values, representing the lower atomic weights, average about 1·4, or more than three times as much. This effect of increasing the atomic weight becomes even more apparent on comparing the elements according to their natural families. For example, the values for copper, silver, and gold of the first group are respectively, copper, 0·9, silver, 0·5, gold, 0·2. Again the values for magnesium, zinc, and cadmium of the second group are respectively, 1·0, 0·6, 0·4. The third group is represented only by aluminium, but the fourth group has four representatives, carbon, silicon, tin, and lead, exhibiting respectively, the decrease in atomic heats, 1·2, 1·8, 0·6, 0·1. Here carbon and silicon are apparently transposed but the decrease in the atomic heat of carbon is a greater percentage of its value than is that of silicon. Hence, on a percentage basis, even carbon and silicon correspond to the general principle. In the fifth group we have phosphorus, arsenic, antimony and bismuth, with values 1·0, 0·9, 0·4 and 0·4, respectively, and the sixth group is represented by sulphur, chromium, and molybdenum, with values 1·6, 1·4, and 1·4. Finally the eighth group exhibits similar phenomena, the values for iron, nickel, cobalt, palladium, and platinum being respectively, 1·7, 1·3, 1·3, 0·8, 0·8. Thus the diminishing decrease of atomic heat with increasing atomic weight is seen to be too frequent an occurrence to be ascribed wholly to chance. In passing one should note that in each of the last three groups the difference seems to tend toward constancy with high atomic weights. That other regularities will be found among these figures, there is little doubt, but it is perhaps better to defer further discussion until a yet greater number of elements has been investigated with yet greater precision.

Attention should be called to a further circumstance which should receive consideration in a final discussion of this matter. The values which have been recorded above are of course simply average values for specific or atomic heats over wide ranges of temperature. It is apparent that the specific heat at the bottom of the lower range must be very much less than that in the middle of it — the value approximately represented by the figures above. There are several methods of arriving at this value, all of them involving some sort of extrapolation, because the direction of the curve at the lowest temperature is not exactly known. Giebe, in the article already quoted, calculated by a parabolic equation values for bismuth. In order to have any definite basis for calculation one must not depend solely upon the great stretch of temperature between + 20 and — 188; — at least one other

point about half way down should be studied. With this in mind, we have determined the specific heats of many of these elements by means of solid carbon dioxide giving a temperature — 78·4, but this part of the investigation is not quite ready for publication. Nevertheless, an approximate graphic method may be sketched by which the desired end may be obtained. The case of silver may be taken as a typical one. This element has a specific heat between + 20 and + 100°, probably not exceeding 0·0562. As given above, its specific heat over the lower range between + 20 and — 188 is 0·0511. Between + 20° and — 78·4° we found it to have the value 0·0543, and Behn found it over the same range to be 0·0544 — almost exactly the same figure. From these data it is easily calculated that the average atomic heat over the last named range is 5·86, and by a simple subtraction of the amounts of heat needed to raise the metal over these two ranges, the atomic heat between — 78·4 and — 188° is found to be 5·20. These various values for the atomic heats over the several ranges of temperature may be plotted in the manner shown in the accompanying diagram, in which is included also the values at 100 and 200° determined

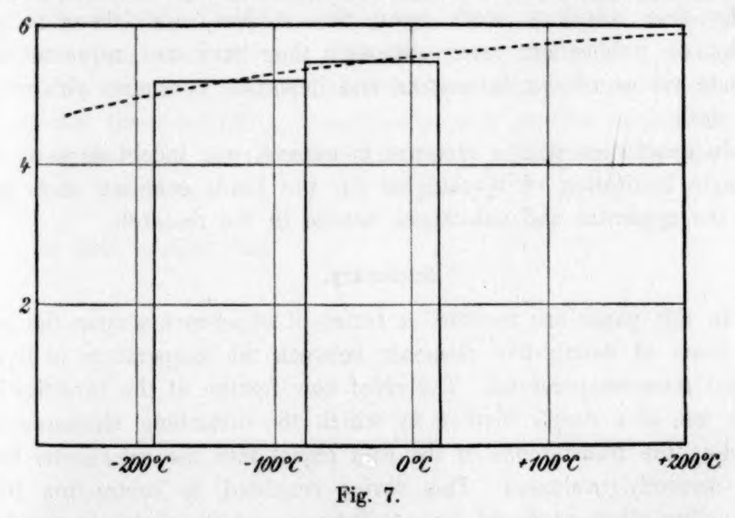


Fig. 7.

by Naccari. Atomic heat is plotted in the direction of ordinates, and temperatures as abscissae. Areas represent quantities of heat; they depict the data actually observed. The dotted curve shows the most probable values for the specific heat at each temperature, the curve being drawn so that it cuts off between any two ordinates the same area as the corresponding rectangle.

The curve is distinctly convex upward, and the same tendency is observed in almost if not quite all of the curves given by substances which we have thus far investigated. Some become much steeper on the lefthand edge than this, but all tend increasingly downward toward the absolute zero. From these observations it may be inferred that at very low temperatures the specific heats become exceedingly small, and it would not greatly surprise us if in the neighborhood of the absolute zero many of them were less than 0·2 of their values under ordinary conditions. This matter must be reserved for a later communication, when the values for the range $-78{\cdot}4$ to $+20^0$ have been completed.

Clearly the subject is one which will repay further research. The present investigation, protracted and arduous as it has been, is but a sketch suggesting in broad lines the form of the finished work. With the experience now at our command, much better results could be obtained; and it is hoped that one of us may be able to continue the work. Preliminary in their nature as these figures undoubtedly are, they nevertheless seem to be more complete and perhaps more trustworthy than previous work upon the subject, and therefore are worthy of publication, even although they may not represent the ultimate values of the interesting and important constants with which they deal.

In conclusion it is a pleasure to express our indebtedness to the Carnegie Institution of Washington for the funds enabling us to procure the apparatus and substances needed in the research.

Summary.

In this paper are recorded a series of experiments upon the specific heats of twenty-five elements between the temperature of liquid air and room-temperatures. The chief new feature of the investigation is the use of a simple method by which the disturbing circumstances attending the transference of the cold object into the calorimeter have been correctly evaluated. This device consisted in subtracting from the cooling effect produced by a substance and its container together, that produced by the container alone, making allowance for the cold air in the container. As the latter determination must have suffered from exactly the same disturbing effects as the former, the accidental effects were entirely eliminated. Further, the disturbing effect was precisely determined by comparing the specific heat of a hollow copper shell with a solid heavy copper bar of the same exterior size. These

methods seem available in all specific heat determinations and appear to afford an accurate means of solving one of the most perplexing difficulties attending work of this kind.

As a rule four or more determinations were made with each element, and the most of the average values may perhaps be relied upon to within a fraction of one percent. There follow the several values arranged in the order of the atomic weight and expressed in terms of the 20° calorie, divided by degrees Centrigade; — carbon (graphite) 0·0959; magnesium 0·208; aluminium 0·175; silicon 0·118; phosphorus 0·169; sulphur 0·131; chromium 0·0794; manganese 0·0931; iron 0·0859; nickel 0·0869; cobalt 0·0828; copper 0·0789; zinc 0·0846; arsenic 0·0705; molybdenum 0·0555; palladium 0·0517; silver 0·0511; cadmium 0·0515; tin 0·0502; antimony 0.0469; platinum 0·0279; gold 0·0297; thallium 0·0296; lead 0·0300; bismuth 0·0284.

On comparing these results one finds distinct periodic relationships among them. The atomic heats at low temperatures of all the elements except those with the lowest atomic weights conform approximately to Dulong and Petits law, but they show a new constant 5·3, a constant from which the deviations are somewhat wider than at higher temperatures. The deviations show distinct periodicity, and the general tendency is toward an increasing atomic heat with increasing atomic weight. It is hoped that these interesting relationships may receive further study in the near future in the Chemical Laboratory of Harvard College, where this work was done.

Oct. 1905 to April 1909.

Über das Verhalten schwerlöslicher Calciumsalze zu wässerigen Lösungen von Ammoniumsalzen, besonders derjenigen von Triammoniumcitrat.

Von
Arthur Rindell.

Das Verhalten der schwerlöslichen Calciumsalze zu den wässerigen Lösungen gewisser Citrate spielt in der analytischen Chemie eine nicht unbedeutende Rolle. Immer noch bedienen sich die landwirtschaftlichen und die technischen Analytiker mit Vorliebe der zuerst von Fresenius, Neubauer und Luck[1]) vorgeschlagenen Methode der direkten Ausfällung von Phosphorsäure aus den mit Ammoniumcitrat versetzten Lösungen verschiedener Phosphate. Die Grundlage für diese Methode ist wohl zu suchen in den Angaben von Spiller[2]), dass eine Lösung von Natriumcitrat die Carbonate, Phosphate und Oxalate der alkalischen Erdmetalle lösen soll. Spiller, dessen Arbeit zu wenig Beachtung gefunden hat, sieht die Ursache der lösenden Wirkung in einer Doppelsalzbildung, deren Art er doch nicht näher bezeichnet hat. Landrin[3]), welchem es gelang, nur Ammoniumdoppelcitrate des Magnesiums herzustellen, hat diese Erklärung beanstandet, ebenso Lebaigue[4]), auf dessen eigentümliche Auffassung hier nur verwiesen sei. Das Verhalten der Phosphate haben dann Tollens und Grupe[5]) erklären wollen durch eine Umsetzung in Ammoniumphosphat und Calciumcitrat, wobei eine Bildung von Calciumammoniumcitrat vielleicht mitwirken könnte. Gegen diese Auffassung wandten sich Herzfeld und Feuerlein, welche die von ihnen wahrgenommene Bildung von Ammoniumcalciumphosphat als lösende Ursache darstellen wollten[6]). Der von mir gegebene Nachweis[7]), dass die lösende Wirkung des Ammoniumnitrates von einer viel

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **10,** 133 (1871).
[2]) Chem. Society Quart. Journal **10,** 110 (1857).
[3]) Compt. rend. **86,** 1336 und Ann. de Chimie et de Physique (**5**) **25,** 233 (1878).
[4]) Journal de Pharm. (3) **66,** 166 (1864).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **13,** 1267 (1880).
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **20,** 191 (1881).
[7]) Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate. Helsingfors 1899.

kleineren Grössenordnung ist, trotz gleich guter Gelegenheit zur Doppelsalzbildung, zeigt jedoch, dass die Erklärung von Herzfeld und Feuerlein nicht richtig sein kann.

Einen näheren Aufschluss über die hier berührten Verhältnisse war zu erwarten durch Löslichkeitsbestimmungen in Verbindung mit einer Untersuchung der Lösungen in bezug auf Gefrierpunkt und Wanderungsrichtung der Ionen. Hierbei wurden auch andere Ammoniumsalze in den Kreis der Untersuchungen mit eingezogen, weil dadurch nicht nur die Stellung des Ammoniums bei der zu erwartenden Komplexbildung aufgeklärt, sondern auch andre für die analytische Chemie bedeutsame Fragen, betr. die Trennung und Bestimmung des Calciums beleuchtet werden konnten. Dies gilt besonders der Ausfällung mit Ammoniumcarbonat, über welche wir seit den Untersuchungen von Vogel[1]) und Wittstein[2]) kaum etwas mehr wissen, als dass frisch gefälltes Calciumcarbonat von den Lösungen verschiedener Ammoniumsalze erheblich leichter gelöst wird, als das kristallinisch gewordene Salz, welches sich nur „zur trüben Flüssigkeit" lösen soll.

Versuchsmaterial, Herstellung und Untersuchung der Lösungen.

Bei der Wahl des zu verwendenden Calciumsalzes war es naheliegend ein Phosphat herbeizuziehen. Hiervon wurde jedoch Abstand genommen, weil die dreibasische Natur der Phosphorsäure nur geeignet war mehr verwickelte Verhältnisse herbeizuführen. Es wurde deshalb für zweckmässiger gefunden, irgend ein andres Calciumsalz von genügender Schwerlöslichkeit zu benützen. Die soeben erwähnten wenig bekannten Verhältnisse des Calciumcarbonates liessen die Verwendung dieser leicht im reinen Zustande erhältlichen Verbindungen wünschenswert erscheinen. Das verwendete Calciumcarbonat war ein sehr reines von Kahlbaum bezogenes Präparat, welches früher in unserem Laboratorium bei der Titerstellung der Normalsäuren mit Erfolg geprüft und benutzt war.

Unter den Ammoniumsalzen sollte in erster Linie ein Citrat und zwar das Triammoniumcitrat in Betracht kommen. Als Gegensatz zu diesem sollte passend nicht nur das Nitrat, sondern auch ein Salz irgend einer andern starken einbasischen Säure, z. B. das Chlorid verwendet werden. Das gebrauchte Ammoniumnitrat, sowie das Chlorid waren ebenfalls chemisch reine Präparate der genannten Firma. Das Triammoniumcitrat wurde

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie **7**, 453 (1836).

[2]) Repert. d. Pharmacie **37**, 18 (1837).

durch Vermischen genau titrierter Lösungen von Ammoniak und Zitronensäure hergestellt.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Je 5 g Calciumcarbonat wurden in gut ausgedämpften Flaschen aus widerstandsfähigem Glase mit 500 ccm der betreffenden Salzlösung übergossen und während 24 Stunden im Thermostaten bei 25° rotieren gelassen. Aus der nach dem Absetzen der ungelösten filtrierten Lösung wurde eine passende Menge für die Calciumbestimmung abpipettiert. Bei Gegenwart von Ammoniumcitrat konnte die Bestimmung nicht nach der Oxalatmethode geschehen, wegen der stark lösenden Einwirkung des Citrates und hierdurch aufmerksam gemacht, fanden wir, dass die Calciumbestimmungen auch bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid und -nitrat zu niedrig ausfielen. Es wurde also nötig, die Bestimmung des Calciums durch Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure auszuführen.

Da die soeben erwähnte Beobachtung für die analytische Praxis wichtig ist, seien einige Belege dafür hier angeführt. Es wurde gefunden folgende Mengen *CaO* pro Liter:

1. bei Anwesenheit von Ammoniumnitrat
   a) als Oxalat gefällt, mit Kaliumpermanganat titriert: 0·2854 g,
   b) als Sulfat gefällt und gewogen 0·2950 g,
2. bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid

	I	II	III	IV
a) als Oxalat gefällt, titriert:	0·3590 g	0·2660 g	0·1980 g	0·1440 g,
b) als Sulfat gefällt und gewogen:	0·3799 g	0·2810 g	0·2089 g	0·1539 g,

3. bei Anwesenheit von Triammoniumcitrat
   a) als Oxalat gefällt, titriert: 1·876 g,
   b) als Sulfat gefällt und gewogen: 3·722 g.

Zusammensetzung und kryoskopische Untersuchung der Lösungen.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung der verschiedenen Lösungen finden sich in der Tabelle 1 zusammengestellt und zwar sind die pro Liter gefundenen Mengen Calciumoxyd unter *a*) in Grammen, unter *b*) in Millimolen angegeben.

Tabelle 1.

NH_4-Salz Millimol pro Liter	*CaO* Gelöst durch Ammoniumchlorid		*Ca* Gelöst durch Ammoniumnitrat		*CaO* Gelöst durch Triammoniumcitrat	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1000	0·3799	6·770	—	—	—	—
500	0·2810	5·008	0·2950	5·267	3·745	66·87
250	0·2089	3·724	0·2145	3·830	2·229	39·80
125	0·1599	2·743	0·1556	2·779	1·268	22·64
62·5	—	—	0·1122	2·004	0·8355	14·92

Die Löslichkeit des Calciumcarbonates in reinem Wasser wurde bei diesen Versuchen nicht ermittelt, weil es hier genügend war die Grössenordnung der Löslichkeitserhöhung bei den verschiedenen Salzen kennen zu lernen. Die bei den bekannten Bestimmungen von Kohlrausch und Rose[1]) gefundenen Zahlen 0·0073 g *CaO*, bzw. 0·13 Millimol sind mit den unsrigen für 25° gefundenen Werten nicht direkt vergleichbar, weil bei 18° ermittelt.

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen ganz unzweifelhaft, dass die Steigerung der Löslichkeit bei Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat fast genau gleich ist und der Grössenordnung nach bedeutend geringer als beim Triammoniumcitrat. Hierdurch wird die oben erwähnte, schon früher von mir gegen die Annahme einer Calcium-Ammonium Doppelsalzbildung hervorgehobene Beobachtung nochmals bestätigt. Die Wirkung der beiden erstgenannten Lösungen muss auf der bekannten, durch Salze mit nicht gemeinschaftlichen Ionen hervorgerufenen Löslichkeitsvermehrung beruhen. Dagegen deutet das Verhalten der Citratlösungen auf eine Komplexbildung unter Verbrauch von Calciumionen.

Zu fernerer Bestätigung der letzterwähnten Annahme wurde eine kryoskopische Untersuchung der betreffenden Lösungen vorgenommen. Die in gewöhnlicher Weise ermittelten Gefrierpunkte finden sich zusammengestellt in der Tabelle 2, woselbst die für die reinen Ammoniumsalzlösungen gefundenen Zahlen unter *a*) stehen, während die zu den mit Calciumcarbonat gesättigten Lösungen gehörenden Angaben unter *b*) aufgeführt sind.

Tabelle 2.

NH_4-Salz Millimol pro Liter	Ammoniumchloridlösungen			Triammoniumcitratlösungen		
	a	*b*	*b — a*	*a*	*b*	*b — a*
500	— 1·742	— 1·756	— 0·014	— 1·325	— 1·353	— 0·028
250	— 0·870	— 0·889	— 0·019	— 0·681	— 0·710	— 0·029
125	— 0·437	— 0·462	— 0·025	— 0·359	— 0·382	— 0·023
62·5	—	—	—	— 0·189	— 0·214	— 0·025

Die in den Lösungen des Calciumcarbonates obwaltenden Verhältnisse sind gewiss zu verwickelt, um eine Berechnung dieser Zahlen zu gestatten, aber der geringe Betrag der Differenzen *b — a* in den beiden so ungleichen Mengen Calcium gelöst enthaltenden Gruppen gibt die erwartete Bestätigung der oben angeführten Folgerung betreffs der Bildung von Calcium enthaltenden Komplexen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 239 (1893).

Überführungsversuche.

Um noch weiterhin näheren Aufschluss zu bekommen über die Natur der bei Anwesenheit des Triammoniumcitrates entstehenden Komplexe und besonders über die Beteiligung des Calciums an deren Bildung, wurden einige Versuche zur Ermittlung der Wanderungsrichtung der Ionen ausgeführt. Die Verhältnisse des Ammoniums, welche auch beim Citrat so viele verschiedene Möglichkeiten einschliessen, wurden nicht näher berücksichtigt, weil die Umstände das nähere Studium dieser weitläufigen Frage nicht gestatteten. Von einer Bestimmung der Überführungszahlen einzelner Ionen wurde ebenfalls Abstand genommen wegen der vielen hier zu erwartenden experimentellen Schwierigkeiten.

Um der in dieser Weise beschränkten Aufgabe zu genügen, konnten die Versuche in der folgend beschriebenen einfachen Anordnung ausgeführt werden. Zwei Bechergläser, welche mit je 100 cm der in unten angegebener Weise verdünnten Lösung beschickt und mit je einer Platinelektrode versehen waren, wurden mittels einer besonders gestalteten, U-förmig gebogenen Glasröhre verbunden. Um das U-Rohr bequem mit der in den Bechergläsern befindlichen Flüssigkeit füllen zu können, war dasselbe mit einem S-förmig gebogenen Zweigstück versehen, welches an der Mitte des U-Rohres aufsteigend angelötet war, mit seiner zweiten Biegung auf der Unterlage der Bechergläser ruhte und durch Saugen am freien Ende gefüllt werden konnte. Um die Erwärmung der Lösung zu vermindern, wurde die ganze Vorrichtung in eine mit kaltem Wasser gefüllten Kristallisierschale gestellt. Die Elektroden wurden mit dem städtischen Leitungsnetz verbunden und während der zehn Stunden dauernden Durchleitung des Stromes einigemal mit dem Ampèremeter gemessen. Nachher wurden die an den Elektroden befindlichen Lösungen getrennt zur Untersuchung genommen.

Versuch I. Die 500 Millimole Triammoniumcitrat enthaltende und mit Calciumcarbonat bei 25° gesättigte Lösung, wurde mit Wasser auf 0·8 der eigenen Konzentration verdünnt. Auf 50 ccm dieser Flüssigkeit (siehe Tabelle 2) entfielen demgemäss 0·1498 g *CaO*. Nach zehnstündigem Durchleiten des 0·05 Amp. starken Stromes wurde gefunden in 50 ccm

der Anodenflüssigkeit: 0·1521 g *CaO*,
der Kathodenflüssigkeit: 0·1474 „ „ .

Durch die Einwirkung des Stromes war eine geringfügige Zersetzung zu bemerken, indem die Flüssigkeit an der Anode eine gelbe Farbe angenommen hatte. Da die Konzentration des Calciums vor dem Strom-

durchgang für 50 ccm 0·1498 g *CaO* entsprechend war, ist in der Anodenflüssigkeit also eine Vermehrung derselben um 0·0023 g *CaO* zu konstatieren.

Das Calcium ist also unzweifelhaft mit den Anionen gewandert, nur erscheint der Betrag der übergeführten Menge ziemlich geringfügig, wenn wir den hier betätigten Strom in Betracht ziehen. Unter der nur annähernd richtigen Voraussetzung, welche jedoch mit den wenigen vorgenommenen Messungen nicht im Widerspruch gefunden wurde, dass die Stromstärke während der ganzen Dauer des Versuchs konstant war, haben wir die Elektrizitätsmenge von 0·05 . 36000 = 1800 Coulombs und dieser entspricht eine Überführung von 1800 . 1·036 . 10^{-5} Grammionen oder 1·865 Milligrammäquivalente eines einwertigen Elementes. Nehmen wir weiterhin an, dass die komplexen Anionen pro Äquivalent je ein halbes Atom Calcium enthalten haben, dann hätten höchstens 0·93 Millimol *CaO* oder 0·05217 g nach der Anode wandern können. Die oben angeführten Zahlen ergeben, dass die tatsächlich übergeführte Menge für das ganze Volumen der Anodenflüssigkeit (100 ccm) 0·0048 g *CaO* entsprechend gefunden wurde. Es sind also vorwiegend andre Anionen an der Stromleitung beteiligt gewesen. Dieser Befund kann nicht anders gedeutet werden, als durch die Annahme, dass unter den beim Versuch obwaltenden Verhältnissen die Calcium mitführenden Komplexe zum grösseren Teil zerfallen sind. Diese Annahme steht auch in bester Übereinstimmung mit der oben (S. 452) mitgeteilten Tatsache, dass das Calcium bei Anwesenheit von Citraten durch Ammoniumoxalat unvollständig ausgefällt wird. Die Richtigkeit der hier angedeuteten Erklärung lässt sich recht leicht kontrollieren, wenn man die Dissociation der komplexen Ionen durch Erhöhung der Konzentration der Citrationen zurückdrängt. Zu diesem Zweck wurde ein neuer Versuch angeordnet.

Versuch II. Dieser Versuch wurde mit einer neu bereiteten Lösung angestellt, welche jedoch eine erheblich höhere Calciumkonzentration als die zu Versuch I verwendete ergab, nämlich 3·956 g *CaO* oder 70·65 Millimol pro Liter. Alles wurde in der oben erläuterten Weise ausgeführt, nur dass die mit Calciumcarbonat gesättigte Flüssigkeit jetzt mit der 500 Millimol Citrat enthaltenden Lösung auf 0·8 des eigenen Volumens verdünnt wurde. Die Stromstärke sowie die Dauer der Durchleitung des Stromes waren ebenfalls dieselben wie vorher. In den untersuchten Flüssigkeitsproben wurde gefunden pro 100 ccm:

an der Anode: 0·3322 g *CaO*,
an der Kathode: 0·2996 „ „ .

Vor der Elektrolyse enthielt das genannte Flüssigkeitsvolumen 0·3165 g *CaO*, womit das Mittel der ermittelten Werte (0·3159 g) befriedigend übereinstimmt. Die nach der Anode gewanderte Calciummenge entspricht somit 0·0163 g *CaO*. Statt 0·0048 g im vorigen Versuch wurde jetzt die 3—4 fache Menge nach der Kathode übergeführt. Die oben angenommene Erklärung, welche auf die partielle Dissociation der komplexen calciumhaltigen Anionen gegründet war, dürfte somit für bestätigt gehalten werden können.

Als Ergänzung zu den oben erwähnten Untersuchungen wurden noch einige Versuche mit andern Verbindungen der an der beschriebenen Komplexbildung beteiligten Ionen angestellt. Diese haben die schon mitgeteilten Resultate nur bestätigt. So wurde z. B. die Löslichkeit des Gipses in der 500 Millimol Triammoniumcitrat haltenden Flüssigkeit einer Menge von 72·61 Millimol *CaO* entsprechend gefunden. Für die Löslichkeit des erstgenannten Salzes in einer 250 Millimol Natriumcitrat pro Liter enthaltenden Flüssigkeit wurde die Zahl 36·39 Millimol ermittelt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, bei deren Ausführung Herr Magister K. Buch mir wirksamen Beistand geleistet hat, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Löslichkeit des Calciumcarbonates in verschieden konzentrierten Lösungen von Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat und Triammoniumcitrat wurde bei 25° ermittelt.

2. Die lösende Wirkung des Wassers wird durch die Ammoniumsalze gesteigert, beim Citrat aber bedeutend stärker als bei den andern untersuchten Salzen.

3. Die Gefrierpunktserniedrigung der verschiedenen Lösungen zeigt eine Komplexbildung beim Citrat an.

4. Bei dieser Komplexbildung entstehen calciumhaltige Anionen und zwar unter Beteiligung von Citrationen.

5. Wegen der genannten Komplexbildung kann das Calcium bei Anwesenheit von Citraten nicht quantitativ ausgefällt werden. Auch die übrigen Ammoniumsalze beeinträchtigen stark die Ausfällung und Trennung des genannten Metalles, nicht nur als Carbonat, sondern auch als Oxalat.

Helsingfors, Agrikulturchemisches Laboratorium der Universität.

Über das einfachste Fett, das Glycerintriformiat.

Von

P. van Romburgh.

Bei der Ameisensäuredarstellung nach der klassischen Methode aus Glycerin und Oxalsäure bildet sich — als Zwischenprodukt — ein Gemisch ameisensaurer Ester des Glycerins, woraus ich, durch fraktionierte Destillation im Vacuo, ein Diformin darstellen konnte[1]).

Damals schon versuchte ich nach verschiedenen Methoden auch das Triformin, welches als einfachster Vertreter der Fette einiges Interesse beanspruchen dürfte, darzustellen.

Zu diesem Zweck erhitzte ich das Diformin mit wasserfreier Oxalsäure, konnte aber den Ameisensäuregehalt des Estergemisches nur um wenige Prozente erhöhen.

Die Schwierigkeit, grössere Quantitäten völlig wasserfreier Oxalsäure darzustellen, sowie der Umstand, dass bei Anwendung nicht ganz reiner Oxalsäure, durch katalytische Einflüsse ein Teil des ameisensauren Glycerinesters sich zersetzt unter Kohlenoxydentwicklung und Rückbildung niedriger Ester, haben wahrscheinlich daran Schuld gehabt.

Später hat Lorin[2]) diese Versuche wiederholt und angeblich ein Estergemisch mit 75% Ameisensäuregehalt erhalten. Das darin vorhandene Triformin hat er aber nicht abgeschieden.

Ich selber habe nachher noch mehrmals versucht, den gewünschten Ester in dieser Weise darzustellen, und unter Anwendung reiner, trockner Oxalsäure gelang es mir schliesslich, durch Fraktionieren des Estergemisches ein Triformin zu erhalten, das bei der Analyse 76·6% Ameisensäure ergab, während reines Triformin 78·4% verlangt. Das Produkt konnte also noch etwa 10% Diformin enthalten.

Statt mittels Oxalsäure erhält man bessere Resultate mit konzentrierter Ameisensäure. Erhitzt man Glycerin wiederholt mit überschüssiger 100% Ameisensäure, indem man den Überschuss der Säure jedesmal abdestilliert, so ist die Darstellung eines an Triformin reichen Estergemisches ein Leichtes. Aber auch jetzt gelang es ebensowenig

[1]) Compt. rend. **93,** 847 (1881).

[2]) Compt. rend. **100,** 282 (1885).

durch Destillation im Vacuo, reines Triformin darzustellen, weil die Siedepunkte der Formine nur wenig auseinander liegen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, durch längeres Abkühlen einer an Triformin reichen Fraktion, in flüssigem Ammoniak, in der sehr viskösen Masse ein winziges Kriställchen zu erhalten. Durch allmähliches Erwärmen der Masse, die ich mit einem Glasstabe umrührte, bis auf 0°, erstarrt dieselbe zu einem Kristallbrei. Saugt man diesen bei 0° ab und presst man die Kristalle bei niedriger Temperatur zwischen Filtrierpapier und wiederholt man das Umschmelzen und Abpressen einige Male, so erhält man schliesslich farblose Kristalle, die bei 18° schmelzen.

Analyse: 0·355 g in der Hitze mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge verseift, verbrauchten 60·4 ccm.

Gefunden Ameisensäure 78·26%,
Berechnet für $C_3H_5(OCHO)_3$ 78·37%.

Es lag also reines Triformin vor.

Das spez. Gewicht des geschmolzenen Esters bei 18° ist 1·320.

$$n^d_{18} = 1{\cdot}4412.$$

Die Molekularrefraktion $MR = 35{\cdot}22$, berechnet 35·32.

Das geschmolzene Triformin lässt sich sehr schwierig zum Erstarren bringen, wenn man nicht über Kristalle verfügt, um es zu impfen. Bei schneller Kristallisation erhält man Nadeln, bei langsamer grosse kompakte Kristalle.

Das ganz reine Produkt ist, wenn man es schnell destilliert, bei gewöhnlichem Druck fast ohne Zersetzung flüchtig; der Siedepunkt liegt bei 266° (762 mm). Wenn das Triformin Spuren der niedrigern Ester enthält, so lässt es sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren, sondern zersetzt sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und Bildung von Allylformiat.

Erhitzt man das Triformin sehr langsam, so tritt bei 210° eine deutliche Gasentwicklung ein, welche aber nachlässt, wenn man die Temperatur nicht allmählich erhöht. Das entwickelte Gas besteht aus etwa ungefähr gleichen Teilen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Allylformiat und enthält überdies kleine Quantitäten von Ameisensäure und Allylalkohol. Im Zersetzungsgefäss bleibt eine geringe Quantität Glycerin zurück[1]).

[1]) Die Zersetzung des Triformins beim Erhitzen hat Veranlassung gegeben zum Studium des Verhaltens ameisensaurer Ester anderer mehrwertiger Alkohole. Es wurden im hiesigen Laboratorium in dieser Richtung schon nicht uninteressante Resultate erhalten.

Das Triformin wird von kaltem Wasser, worin es sich praktisch nicht löst, nur langsam verseift. Von warmem Wasser wird es gelöst; kühlt man die Flüssigkeit sehr schnell ab, so gelingt es oft, einen Teil des Esters unzersetzt abzuscheiden; bei fortgesetztem Erhitzen wird es aber schnell verseift.

Von Ammoniak und aliphatischen Aminen wird das Triformin energisch zersetzt unter Bildung von Formamid, bzw. substituierter Formamide.

Aus dem Mitgeteilten erhellt, dass das Triformin, als einfachstes Fett, sich in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten zu andern Stoffen in hohem Masse von den Glycerinestern höherer Fettsäuren unterscheidet.

Das beschriebene Verhalten macht, dass dieser Stoff ein sehr geeignetes Objekt zu physikalisch-chemischen Studien bildet, so z. B. wo es sich um die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System handelt. Ich hoffe darüber später zu berichten.

Utrecht, Organ.-Chem. Laboratorium der Universität.

Über die Volumenänderungen und Wärmetönungen, welche auftreten, wenn die Bestandteile einer einheitlich verdampfenden Verbindung einzeln in den Gasraum übergeführt werden.

Von

Rudolf Ruer.

Das Gesetz der konstanten Proportionen sagt aus, dass die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung von ihrer Herstellungsart unabhängig ist und liefert uns dadurch ein Mittel zur Entscheidung, ob eine Mischung, welche sich bei bestimmtem Drucke und zugehöriger Temperatur einheitlich, d. h. ohne Änderung ihrer prozentischen Zusammensetzung, aus dem einen in den andern Aggregatzustand überführen lässt, einer chemischen Verbindung entspricht oder nicht. Entspricht die zu untersuchende Mischung einer chemischen Verbindung, so darf die einheitliche Aggregatzustandsänderung oder allgemein die einheitliche Umwandlung nicht bei einem einzigen Drucke stattfinden, sondern muss bei unveränderter Zusammensetzung des Gemisches fortbestehen, wenn der Druck, unter dem die Umwandlung vollzogen wird, und damit auch die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Auf diese Weise kam bekanntlich Roscoe zu dem Resultat, dass die konstant siedenden Gemische von Wasser und Salzsäure, Wasser und Ameisensäure usw. chemischen Verbindungen nicht entsprechen. Ein solches bei gewöhnlichem Drucke konstant siedendes Gemisch verlor diese Eigenschaft, wenn man den Druck, unter dem die Destillation vollzogen wurde, veränderte, da das unter verändertem Druck konstant siedende Gemisch eine andere Zusammensetzung hatte, wie das ursprüngliche.

Ich habe in einer frühern Mitteilung[1]) die Bedingung hergeleitet, welche die Thermodynamik für die Gültigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen aufstellt. Diese Beziehung gilt für jedes Gleichgewicht zweier Phasen, also für Verdampfung, Sublimation, Schmelzung und polymorphe Umwandlungen, doch können wir uns für das nachfolgende auf den Prozess der Verdampfung beschränken.

---

[1]) R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 357 (1908).

Angenommen, wir haben ein aus zwei Stoffen A und B bestehendes flüssiges Gemisch im Gleichgewicht mit seinem Dampfe. Die prozentische Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes sei bei dem herrschenden Drucke p und der zugehörigen Temperatur T die gleiche. Wir gehen nun von diesem Gleichgewichtszustande zu einem benachbarten über, indem wir bei konstant gehaltenen Gesamtmassen der einzelnen Bestandteile A und B Druck und Temperatur um ein geringes ändern. Dann wird im allgemeinen die prozentische Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen nicht mehr gleich sein. Dieses wird vielmehr nur dann der Fall sein, wenn unser Gemisch einer chemischen Verbindung entspricht. Angenommen nun, wir seien in der Lage, nach Belieben den Bestandteil A oder B aus der Flüssigkeit in den Gasraum zu bringen, etwa dadurch, dass wir die freie Oberfläche der Flüssigkeit einmal mit einer nur für A, das andere Mal mit einer nur für B durchlässigen Wand bedecken. Die Mengen von Flüssigkeit und Dampf sollen so gross sein, dass ihre Zusammensetzung durch die im folgenden angegebenen Verschiebungen nicht verändert wird. In den beiden Phasen soll stets Gleichgewicht bestehen. Führen wir die Gewichtseinheit des Stoffes A bei konstantem Drucke und konstanter Temperatur in den Dampfraum über, so sei die dem System zuzuführende Wärme r_1, die hierdurch bewirkte Volumvergrösserung des Systems s_1. Die entsprechenden, auf die Gewichtseinheit des Stoffes B bezüglichen Grössen mögen r_2 und s_2 heissen. Dann bleibt die bei dem ursprünglichen Drucke p und der ursprünglichen Temperatur T vorhandene gleiche prozentische Zusammensetzung beider Phasen bei benachbartem Drucke und Temperatur dann und nur dann erhalten, wenn:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{s_1}{s_2} \tag{1}$$

ist. Hiernach ist diese Gleichung der thermodynamische Ausdruck für das Gesetz der konstanten Proportionen.

Ein zweites Mittel zur Entscheidung, ob eine sich einheitlich umwandelnde, in unserm Falle also konstant siedende Mischung einer chemischen Verbindung entspricht oder nicht, liefert das Gesetz der Verbindungsgewichte. Dieses Gesetz steht in unmittelbarer Beziehung zu der Fähigkeit chemischer Verbindungen, einem dritten Stoffe gegenüber als Ganzes zu reagieren. Die hierfür hergeleiteten[1]) allgemeinen ther-

[1]) R. Ruer, Über die unüberschreitbare Linie im Dreistoffsystem und ihre Beziehung zum Gesetze der Verbindungsgewichte. Erscheint demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie. (1909.)

modynamischen Bedingungen führen nun mit Hilfe einer einfachen und plausiblen Annahme wiederum zu einer Gleichung von der Form:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{s_1}{s_2}.$$

Wir gelangen also beide Male, einmal ausgehend vom Gesetze der konstanten Proportionen, das andere Mal vom Gesetze der Verbindungsgewichte, zu der gleichen Beziehung und werden daher annehmen, dass diese in thermodynamischer Hinsicht eine chemische Verbindung charakterisiert. Im nachfolgenden soll zunächst versucht werden, die in dieser Gleichung auftretenden Grössen r und s zu bestimmen.

Wenn die Gewichtseinheit unserer unzersetzt siedenden Verbindung x Gewichtsteile A und $(1-x)$ Gewichtsteile B enthält, so ist die Volumveränderung s des Systems, die durch Verdampfung eines Gewichtsteiles der Verbindung bei konstantem p und T hervorgerufen wird:

$$s = xs_1 + (1-x)s_2. \tag{2a}$$

Das Analoge gilt für r, die auf die Gewichtseinheit bezogene Verdampfungswärme der Verbindung:

$$r = xr_1 + (1-x)r_2. \tag{2b}$$

Da nun r und s bekannt resp. der experimentellen Bestimmung zugänglich sind, so genügt es, das Verhältnis $\frac{s_1}{s_2}$ zu bestimmen, da hierdurch nach Gleichung (1) auch $\frac{r_1}{r_2}$ gegeben ist.

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{s_1}{s_2}$ bedarf es gewisser vereinfachender Annahmen. Zunächst soll die Volumveränderung der Flüssigkeit gegenüber der der Gasphase vernachlässigt werden. Dann ist es also zur Bestimmung der Volumänderung des Systems gleichgültig, ob wir den Bestandteil A resp. B, den wir in den Gasraum bringen, der Flüssigkeit vorher mittels einer halbdurchlässigen Wand entzogen haben oder ob wir ihn von aussen zuführen. Die Volumänderung unseres Systems wird nun im allgemeinen nicht einfach gleich dem Volumen sein, welches der zugeführte Bestandteil A resp. B in Gasform bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Druck einnimmt, da zur Wiederherstellung des durch den Zusatz gestörten Gleichgewichtes eine gewöhnlich mit Volumänderung verbundene Reaktion stattfinden muss. Um den Betrag und die Wirkung dieser Reaktion einfach berechnen zu können, soll für den Dampfraum die Gültigkeit der Gasgesetze und des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt werden.

Schliesslich nehmen wir noch an, dass die Dissociation der Verbindung so gut wie ausschliesslich nach einer einzigen Gleichung stattfindet, dass beispielsweise Wasserdampf nur in Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle, Chlorwasserstoffgas nur in Wasserstoff- und Chlormoleküle, Jodwasserstoff nur in Wasserstoff- und Jodmoleküle J_2 zerfallen ist. Nun fordert allerdings die Thermodynamik, dass im Gleichgewichtszustande, und nur mit diesem haben wir es hier zu tun, alle möglichen Molekülarten auch wirklich vorhanden sind. Demgemäss werden wir auch bei tiefern Temperaturen im Jodwasserstoffgas einen Gehalt an Jodatomen annehmen müssen, der, wenn auch noch so gering, nicht absolut Null ist, und ebenso wird im Wasserdampf neben Wasserstoff und gewöhnlichem Sauerstoff stets auch Ozon und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein. Wir setzen aber voraus, dass die Menge dieser durch die Thermodynamik geforderten Zersetzungsprodukte im Vergleich zur Menge derjenigen Dissociationsprodukte, die wir in Betracht ziehen, so gering ist, dass wir berechtigt sind, sie unberücksichtigt zu lassen. Im allgemeinen wird man dieses durch Beschränkung auf ein bestimmtes Temperaturgebiet erreichen können.

Unsere beiden Stoffe A und B mit den resp. Molekulargewichten A und B mögen nun in gasförmigem Zustande zu einer Verbindung C nach der Gleichung:

$$mA + nB = lC \tag{3}$$

zusammentreten. Bei der Dissociation der Verbindung soll ebenfalls nur der durch obige Gleichung ausgedrückte Vorgang in Betracht kommen. Das Volumen unsers gasförmigen Systems sei v, die Anzahl der hierin enthaltenen Mole A, B und C bezeichnen wir mit a, b, c. Dann liefert das Massenwirkungsgesetz die Gleichung:

$$a^m b^n = kc^l v^{m+n-l},$$

worin k die Konstante des Massenwirkungsgesetzes bedeutet.

Durch Logarithmieren und darauffolgendes Differenzieren erhalten wir:

$$m\frac{da}{a} + n\frac{db}{b} - l\frac{dc}{c} = (m+n-l)\frac{dv}{v}. \tag{4}$$

Die Gleichung (4) muss also erfüllt sein, wenn wir bei konstant gehaltener Temperatur die Grössen a, b, c und v um die als klein angenommenen Beträge da, db, dc und dv ändern.

Ausser der Temperatur soll auch der Druck konstant bleiben. Bei Gültigkeit der Gasgesetze erhalten wir daher:

$$p = \frac{RT}{v}(a + b + c) = \frac{RT}{v + dv}(a + b + c + da + db + dc),$$

oder:

$$\frac{dv}{v} = \frac{da + db + dc}{a + b + c}. \tag{5}$$

Wir können nun eine Veränderung der Grössen a, b, c, v auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Uns interessieren hier zwei Fälle, nämlich als erster Fall der, dass wir unserm System eine kleine Menge des Stoffes A, als zweiter Fall der, dass wir eine kleine Menge des Stoffes B zufügen.

Behandeln wir zunächst den ersten Fall, indem wir annehmen, dass wir unserm gasförmigen System (bei konstantem p und T) dh Mole des Stoffes A zumischen, wo dh eine kleine Zahl bedeutet. Das Massenwirkungsgesetz fordert, dass sich dann von den zugesetzten dh Molen A eine bestimmte Anzahl dq_1 nach Gleichung (3) mit B zu C vereinigt. Die nachfolgende, sich unmittelbar aus Gleichung (3) ergebende Formel:

$$dq_1 A + \frac{n}{m} dq_1 B = \frac{l}{m} dq_1 C$$

ergibt die Anzahl der Mole B und C, die hierdurch verbraucht resp. gebildet werden.

Daraus erhält man:

$$\begin{aligned} da &= dh - dq_1 \\ db &= -\frac{n}{m} dq_1 \\ \text{und} \quad dc &= \frac{l}{m} dq_1 \end{aligned} \tag{6}$$

und hieraus die Gleichung:

$$\frac{db}{n} + \frac{dc}{l} = 0. \tag{7}$$

Durch die Gleichungen (4), (5) und (7) sind die Verhältnisse:

$$\frac{db}{da}, \frac{dc}{da}, \frac{dv}{da}$$

bestimmt. Wenn dann dh gegeben ist, kann man mittels der Gleichungen (6) auch die einzelnen Grössen selbst und ferner auch dq_1 bestimmen. Wir beschränken uns hier auf den Fall, dass die ursprüngliche Zusammensetzung unsers Systems der reinen Verbindung entspricht, d. h. dass die Mengen a und b der Dissociationsprodukte A und B im Verhältnisse m zu n stehen:

$$\frac{a}{b} = \frac{m}{n}. \tag{8}$$

Dann erhalten wir aus den Gleichungen (4), (5), (6), (7), (8):

$$dq_1 = \frac{m^2 c}{(m+n)(mc+la)} dh$$

$$dc = \frac{mlc}{(m+n)(mc+la)} dh \tag{9}$$

$$dv = \frac{mlv}{(m+n)(mc+la)} dh.$$

Ganz analog behandeln wir den zweiten Fall, dass dem gasförmigen System bei konstantem p und T dh Mole des Stoffes B zugemischt werden. Nach Eintritt des Gleichgewichtes mögen hier dq_2 Mole nach Gleichung (3) mit A zu C zusammengetreten sein. Wir erhalten dann:

$$da = -\frac{m}{n} dq_2$$

$$db = dh - dq_2$$

$$dc = \frac{l}{n} dq_2$$

$$\frac{da}{m} + \frac{dc}{l} = 0$$

und aus diesen Gleichungen in Verbindung mit (4), (5) und (8) die Beziehungen:

$$dq_2 = \frac{mnc}{(m+n)(mc+la)} dh$$

$$dc = \frac{mlc}{(m+n)(mc+la)} dh \tag{10}$$

$$dv = \frac{mlv}{(m+n)(mc+la)} dh.$$

Führen wir den Dissociationsgrad α ein, d. h. nennen wir α den dissociierten Bruchteil eines Mols der Verbindung C, so ist, wenn die Gesamtmasse unseres ursprünglichen Systems M Molen der Verbindung C entspricht:

$$c = M(1-\alpha)$$

$$a = M\frac{\alpha m}{l}$$

$$b = M\frac{\alpha n}{l}$$

und unsere Gleichungen (9) und (10) erhalten die resp. Formen:

$$\left.\begin{aligned} dq_1 &= \frac{m}{m+n}(1-\alpha)dh \\ dc &= \frac{l}{m+n}(1-\alpha)dh \\ dv &= \frac{l}{m+n}\cdot\frac{v}{M}dh \end{aligned}\right\} \quad (9\text{a})$$

$$\left.\begin{aligned} dq_2 &= \frac{n}{m+n}(1-\alpha)dh \\ dc &= \frac{l}{m+n}(1-\alpha)dh \\ dv &= \frac{l}{m+n}\cdot\frac{v}{M}dh. \end{aligned}\right\} \quad (10\text{a})$$

Die Diskussion dieser Gleichungen liefert folgende Resultate:

1. dq_1, d. h. die Anzahl Mole A, welche zur Rückbildung der Verbindung C verbraucht werden, wenn man dem Dampfe der reinen Verbindung bei konstantem p und T dh Mole A zumischt, ist um so grösser, je kleiner die Dissociation der Verbindung ist. Dieses Resultat steht in Widerspruch mit der bisherigen Annahme, dass von einer zugesetzten Komponente um so mehr zur Rückbildung der Verbindung verbraucht wird, je grösser deren Dissociationsgrad ist. Für die ersten Zusätze (dh ist eine kleine Grösse) zu einer ohne Änderung ihrer prozentischen Zusammensetzung vergasten Verbindung trifft dies hiernach nicht zu.

Mit immer kleiner werdendem α nähert sich dq_1 dem Grenzwerte:

$$\frac{m}{m+n}dh.$$

Jedoch verliert die Formel $dq_1 = \frac{m}{m+n}(1-\alpha)dh$ mit Gleichung (4) ihre Gültigkeit für $\alpha = 0$. In diesem Falle müsste nämlich:

$$dq_1 = 0$$

sein, denn wenn man zu einer reinen, vollständig undissociierten Verbindung einen ihrer Bestandteile zufügt, kann eine Bildung der Verbindung schon aus dem Grunde nicht erfolgen, weil der hierzu erforderliche zweite Bestandteil fehlt. Die Grösse dq_1 würde also das eigentümliche Verhalten zeigen, mit kleiner werdendem α sich immer mehr der oberen Grenze $\frac{m}{m+n}dh$ zu nähern, um beim Nullwerden von α dann selbst diskontinuierlich Null zu werden. Es ist dieses

ein weiterer Widerspruch[1]), zu dem die Annahme gänzlich undissociierter Verbindungen führt.

Dieselben Resultate ergeben sich für dq_2, die Anzahl der Mole B, welche zur Rückbildung der Verbindung C verbraucht werden, wenn man dem Dampfe der reinen Verbindung dh Mole B zuführt.

2. dc in Gleichung (9a) gibt die Menge der zurückgebildeten Verbindung an, wenn der vergasten reinen Verbindung bei konstantem p und T dh Mole des Bestandteiles A zugeführt werden, dc in Gleichung (10a) hat die analoge Bedeutung für den Bestandteil B. Beide Grössen haben den gleichen Wert. Mit abnehmendem Dissociationsgrade α nähert sich derselbe der oberen Grenze $\frac{l}{m+n} dh$. Doch gilt auch diese Formel nicht für $\alpha = 0$, da dann dc ebenfalls Null sein müsste. Auch hier erkennen wir, dass die Konsequenzen, die sich aus der Annahme eines, wenn auch noch so geringen Dissociationsgrades ergeben, vollkommen verschieden sind von denen, die die Annahme des Dissociationsgrades Null mit sich bringt.

3. Uns interessiert hauptsächlich die Grösse dv. dv in Gleichung (9a) bedeutet die Volumvermehrung, welche unser gasförmiges System von der der reinen Verbindung entsprechenden Zusammensetzung erleidet, wenn ihm bei konstantem p und T dh Mole des Bestandteiles A zugefügt werden, dv in Gleichung (10a) hat die entsprechende Bedeutung für den Bestandteil B. Beide Grössen haben den gleichen Wert.

In Worten heisst dies:

Mischt man einer ohne Änderung ihrer prozentischen Zusammensetzung vergasten, mit ihren Dissociationsprodukten A und B im Gleichgewicht befindlichen Verbindung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur kleine Mengen der Dissociationsprodukte hinzu, so bringen gleiche Moleküle die gleiche Volumenvermehrung hervor.

Das System erleidet also durch die zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes stattfindenden Reaktionen Volumenänderungen, die den gleichen Bruchteil des Volumens der zugefügten Dissociationsprodukte betragen.

Fügen wir demnach zu einer grossen Menge der vergasten, mit ihren Dissociationsprodukten im Gleichgewichte befindlichen Verbindung C, welche entsprechend der Reaktionsgleichung (3):

$$mA + nB = lC$$

aus A und B entsteht, einmal ein Mol des Stoffes A, ein anderes Mal

[1]) R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 357 (1908).

ein Mol des Stoffes B hinzu, und bezeichnen wir die hierdurch bewirkten Volumenvergrösserungen unseres Systems beziehungsweise mit S_1 und S_2, so erhalten wir aus (9a) und (10a):

$$S_1 = S_2 = \frac{l}{m+n} S,$$

wenn wir mit:

$$S = \frac{v}{M}$$

das Volumen eines Mols der vergasten, mit ihren Dissociationsprodukten im Gleichgewichte befindlichen Verbindung C bezeichnen.

Wir haben diese Überlegungen angestellt, um das Verhältnis der Volumveränderungen $\frac{s_1}{s_2}$ zu bestimmen, welche ein aus einer einheitlich verdampfenden flüssigen (oder auch festen) Verbindung und ihrem Dampfe bestehendes System erleidet, wenn einmal eine kleine Menge der einen, ein anderes Mal die gleiche Menge der andern Komponente aus der Flüssigkeit in den Gasraum übergeführt wird. Wenn wir die Volumveränderungen der flüssigen Phase gegenüber denen der gasförmigen Phase vernachlässigen, ist diese Frage damit gelöst. Wir können dann den vorhin ausgesprochenen Satz in bezug auf ein System, welches aus einer als sehr gross angenommenen Menge unserer reinen flüssigen Verbindung im Gleichgewicht mit einer ebenfalls grossen Menge des die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzenden Dampfes besteht, auch aussprechen:

Die Überführung je eines Mols der Dissociationsprodukte A oder B aus der Flüssigkeit in den Gasraum bringt die gleiche Volumvermehrung hervor.

Hiernach bedeuten S_1 und S_2 auch die Volumenvermehrung unseres Systems, wenn wir 1 Mol der Stoffe A resp. B mit den resp. Molekulargewichten A und B aus der flüssigen Phase in den Gasraum bringen.

Es sind also die auf die Gewichtseinheit bezogenen Grössen s_1 und s_2 (siehe S. 463) mit S_1 und S_2 durch die Gleichungen:

$$S_1 = A s_1$$

und:

$$S_2 = B s_2$$

verknüpft, so dass aus:

$$S_1 = S_2$$

die Beziehung:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{B}{A}$$

folgt.

Daraus ergibt sich aber mit Hilfe von Gleichung (1):

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{B}{A}$$

oder:

$$A r_1 = B r_2,$$

oder:

$$Q_1 = Q_2,$$

wenn wir unter Q_1, resp. Q_2 die dem System zuzuführende Wärmemenge verstehen, um ein Mol des Stoffes A resp. B aus der Flüssigkeit in den Dampfraum zu bringen. Wir können daher für unser System den dem obigen Satze entsprechenden Satz formulieren:

Die Überführung je eines Mols der Dissociationsprodukte A und B aus der Flüssigkeit in den Gasraum erfordert die gleiche Wärmemenge.

Nennen wir demnach Q die Verdampfungswärme eines Mols der Verbindung, welche nach der Gleichung:

$$lC = mA + nB$$

dissociiert, so ist die zur Überführung je eines Mols von A resp. B aus der Flüssigkeit in den Gasraum erforderliche Wärmemenge Q_1 resp. Q_2:

$$Q_1 = Q_2 = \frac{l}{m+n} Q.$$

Wenn beispielsweise bei konstantem p und T zu einer grossen Anzahl Mole Wasserdampf ein Mol Wasserstoff zugesetzt wird, so beträgt, wenn S das Volumen eines Mols Wasserdampf ist, die hierdurch bewirkte Volumvergrösserung des Systems:

$$S_1 = {}^2/_3 S$$

und ist ebenso gross, wie die Volumvergrösserung S_2, die das System durch Zusatz eines Mols Sauerstoff erfährt. Ebenso gross sind auch die Volumveränderungen eines aus einer grossen Menge flüssigen Wassers und grossen Menge Wasserdampfes bestehenden Systems, wenn einmal ein Mol Wasserstoff, das andere Mal ein Mol Sauerstoff aus der Flüssigkeit in den Dampf übergeführt wird. Führt man nacheinander zwei Mole Wasserstoff und ein Mol Sauerstoff aus der Flüssigkeit in den Gasraum über, so ist die hierdurch bewirkte Volumvergrösserung:

$$2 S_1 + S_2 = 3 \,.\, {}^2/_3 S = 2 S,$$

also die gleiche, die durch direkte Überführung von zwei Molen Wasser bewirkt wird.

Abgesehen von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und der Gasgesetze, sowie von der Vernachlässigung der Volumenänderung der flüssigen Phase sind die hierbei gemachten Voraussetzungen, um es zu wiederholen, zunächst, dass sich stets Gleichgewicht einstellt, was sich gegebenen Falles durch einen Katalysator (Platin) erreichen lässt, und ferner, dass die Dissociation des Wasserdampfes so gut wie ausschliesslich nach der Formel:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

stattfindet. Bezüglich des Einflusses etwa stattfindender Polymerisationen der Verbindung lässt sich leicht zeigen, dass eine solche auf unser Resultat ohne Einfluss sein würde. Schliessen wir in unserm Beispiele des Wasserdampfes auch eine solche aus und vernachlässigen wir den Einfluss der Dissociation auf das Volumen, so ist nach den Gasgesetzen:

$$S = \frac{RT}{p},$$

und die durch Zusatz eines Moles Wasserstoff oder Sauerstoff hervorgerufenen Volumänderungen des Systems betragen in beiden Fällen $^2/_3 \frac{RT}{p}$.

Es kommt dieses, wie sich aus den Gleichungen 9a und 10a für $m = 2$, $n = 1$, $l = 2$ ergibt, einfach dadurch zustande, dass das zugesetzte Mol Wasserstoff zu zwei Dritteln, das zugesetzte Mol Sauerstoff zu einem Drittel zur Rückbildung von Wasser verbraucht wird.

Für Salzsäuredampf würde die durch getrennte Überführung von einem Mol Wasserstoff bzw. Chlor in den Gasraum bewirkte Volumvergrösserung des Systems in jedem Falle:

$$\frac{RT}{p}$$

betragen.

Die gleichen Beziehungen gelten, wie erwähnt, für die Wärmetönungen. Aus der molekularen Verdampfungswärme des Wassers:

$$Q = 18.536{\cdot}5 \text{ kal.} \qquad (t = 100^0)$$

ergibt sich beispielsweise, dass die getrennte Überführung von einem Mol Wasserstoff, resp. Sauerstoff aus der Flüssigkeit in den Gasraum unter den oben angegebenen Umständen:

$$Q_1 = Q_2 = {}^2/_3\, Q = 12.536{\cdot}5 \text{ kal.}$$

erfordern wird.

In den Gleichungen (9a) und (10a) hat dc den gleichen Wert. In unserm Falle bedeutet dies, dass die Menge Wasser, die sich in dem mit Wasserdampf erfüllten Gasraum zurückbildet, die gleiche ist, wenn demselben ein Mol Wasserstoff oder Sauerstoff zugeführt wird. Die gleich-

mässige Verteilung der gesamten Wärmetönung auf die einzelnen Moleküle bleibt darnach auch bestehen, wenn keine Rückbildung des Wassers stattfindet. Daher sind die Wärmemengen, die erforderlich sind, um aus einer grossen Menge flüssigen Wassers ein Mol Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas in Freiheit zu setzen, einander gleich und gleich $^2/_3\,U$, wo $U(= 68\cdot400$ kal. bei $18^0)$ die Bildungswärme eines Mols flüssigen Wassers aus Knallgas bei der betreffenden Temperatur bedeutet.

Wenn Wasser nicht einfach als indifferentes Lösungsmittel fungiert, sondern sich stets ins Gleichgewicht setzt, muss umgekehrt natürlich die gleiche Wärmemenge frei werden, wenn man ein Mol Wasserstoff oder Sauerstoff in einer grossen Menge Wasser auflöst.

Dieses Resultat lässt einen Rückschluss auf den Dissociationszustand der betr. Verbindung zu, wodurch das Wesentliche der Seite 465 in dieser Hinsicht gemachten Voraussetzung klar zutage tritt. Wir denken uns die Trennungsfläche der beiden Phasen eines binären zweiphasigen Systems mit einer nur für eine Komponente durchlässigen Wand bedeckt. Dann kann im Gleichgewichtszustande p', der Druck in der ersten Phase, von p'', dem Druck in der zweiten Phase, verschieden sein. Da weiterhin die halbdurchlässige Wand nur den Übergang des einen Bestandteiles aus der einen in die andere Phase gestattet, so erhält man als Bedinguug[1]) dafür, dass ein dem ursprünglichen Zustande benachbarter Zustand wieder ein Gleichgewichtszustand ist, folgende Gleichung:

$$\frac{r}{T}\,dT - s'\,dp' - s''\,dp'' - \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial c'^2}\,c'\,dc' + \frac{\partial^2 \zeta''}{\partial c''^2}\,c''\,dc'' = 0.$$

In dieser Gleichung bedeutet r die dem System zuzuführende Wärme, wenn die Gewichtseinheit des ersten Bestandteiles, für den die Wand durchlässig ist, bei konstantem T, p' und p'' aus der ersten in die zweite Phase übergeht; s' gibt die unter den gleichen Umständen eintretende Volumänderung der ersten, s'' die der zweiten Phase; c' und c'' bedeuten die durch den zweiten Bestandteil ausgedrückten Konzentrationen in den beiden Phasen, ζ' und ζ'' die thermodynamischen Potentiale der Masseneinheit[2]).

Wir setzen dc' und dc'' gleich Null und betrachten die folgenden zwei Systeme:

Die Oberfläche der ersten (flüssigen oder auch festen) Phase sei einmal mit einer nur für die Komponente A mit dem Molekular-

---

[1]) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl. S. 192.

[2]) Näheres betr. der Bezeichnung siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 365.

gewichte A, das andere Mal mit einer nur für die Komponente B mit dem Molekulargewichte B durchlässigen Wand bedeckt. Die zweite Phase sei gasförmig und enthalte nur den Bestandteil, für den die Wand durchlässig ist, so dass p'' den Partialdruck des betr. Bestandteiles darstellt. Die Temperatur, der Druck in der ersten Phase und die Konzentration derselben c' seien in beiden Systemen gleich. Wir erhalten dann, wenn wir durch Beifügung der Indices A und B andeuten, auf welche stofflichen Verschiebungen sich die betr. Grössen beziehen, die beiden Gleichungen:

$$\frac{r_A}{T} dT - s'_A dp' - s''_A dp''_A = 0,$$

$$\frac{r_B}{T} dT - s'_B dp' - s''_B dp''_B = 0$$

und hieraus, wenn wir für die zweite Phase die Gasgesetze annehmen und $Ar_A = U_A$, $As'_A = S'_A$, $Br_B = U_B$, $Bs'_B = S'_B$ setzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{U_A}{T} dT - S'_A dp' - \frac{RT}{p''_A} dp''_A = 0, \\ \frac{U_B}{T} dT - S'_B dp' - \frac{RT}{p''_B} dp''_B = 0. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Wir nehmen an, dass die beiden Stoffe A und B in gasförmigem Zustande nach der Gleichung (3) Seite 465:

$$mA + nB = lC$$

zu der Verbindung C zusammentreten, und dass die Konzentration der ersten Phase, welche ohne Änderung ihrer prozentischen Zusammensetzung verdampft, der Verbindung C entspricht. Setzen wir dann zunächst p' konstant, also $dp' = 0$, so erhalten wir aus (11):

$$\frac{d \ln p''_A}{dT} = \frac{U_A}{RT^2},$$

$$\frac{d \ln p''_B}{dT} = \frac{U_B}{RT^2},$$

worin U_A und U_B die dem System zuzuführenden Wärmemengen bedeuten, um ein g-Molekül A oder B aus der Verbindung in den Gasraum überzuführen.

Aus $U_A = U_B$ ergibt sich dann $\frac{d \ln p''_A}{dT} = \frac{d \ln p''_B}{dT}$ oder:

$\frac{p''_A}{p''_B}$ = konst., d. h. von der Temperatur unabhängig,

und ebenso folgt umgekehrt aus der Konstanz des Verhältnisses $\frac{p''_A}{p''_B}$ die Gleichheit von U_A und U_B.

Wenn nun (vgl. S. 465) unsere einheitlich verdampfende Verbindung C ausschliesslich nach der Gleichung:

$$lC = mA + nB$$

dissociiert, so ist für die Konzentration der Verbindung, bei der die flüssige und gasförmige Phase die gleiche Zusammensetzung haben, das Verhältnis der Partialdrucke der beiden Bestandteile:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{m}{n},$$

also in der Tat von Temperatur und Druck unabhängig. Findet ausser der hier berücksichtigten Dissociation noch eine andere statt, so bleibt die Gültigkeit der obigen Beziehung bestehen für das Gebiet, in dem die zweite Dissociation gegenüber der ersten vernachlässigt werden darf.

Setzen wir weiterhin T konstant, also $dT = 0$, so erhalten wir aus (11):

$$\frac{d \ln p''_A}{dp'} = - \frac{S'_A}{RT} \text{ und}$$

$$\frac{d \ln p''_B}{dp'} = - \frac{S'_B}{RT} \text{ und wegen } \frac{p''_A}{p''_B} = \frac{m}{n} = \text{konst.},$$

$$S'_A = S'_B.$$

S'_A und S'_B bedeuten die Volumenänderung der ersten (flüssigen oder festen) Phase, wenn aus einer grossen Menge derselben einmal ein Mol A, das andere Mal ein Mol B in Freiheit gesetzt wird. Aus ihrer Gleichheit ergibt sich, dass die Seite 464 vorgenommene Vernachlässigung der Volumenänderung der Flüssigkeit keine Ungenauigkeit mit sich bringt. Bezeichnen wir mit S' das Volumen eines Mols der Verbindung C in flüssigem bzw. festem Zustande, so ergibt sich aus:

$$lS' = mS'_A + nS'_B \text{ und der Gleichheit von } S'_A \text{ und } S'_B,$$

$$S'_A = S'_B = \frac{l}{m+n} S'.$$

Lösen wir demnach in einer grossen Menge Wasser einmal ein Mol Wasserstoff, das andere Mal ein Mol Sauerstoff, so sind, Gleichgewicht vorausgesetzt:

1. die freiwerdenden Wärmemengen einander gleich und gleich zwei Dritteln der Bildungswärme eines Mols flüssigen Wassers aus Knallgas bei der betr. Temperatur, und

2. die hierdurch bewirkten Volumvermehrungen einander gleich und gleich zwei Dritteln des Volumens eines Mols flüssigen Wassers bei der betr. Temperatur, also gleich rund 12 ccm.

Die einfachen Volumenverhältnisse, welche bei der Bildung von Verbindungen in der Gasphase bestehen, behalten demnach in der oben dargelegten Weise ihre Gültigkeit auch dann, wenn die entstehende Verbindung fest oder flüssig ist. Auch hier bringt die gleiche Anzahl von Molekülen, d. h. von solchen Mengen der Komponenten, die in Gasform gleiche Volumina einnehmen, die gleiche Volumvermehrung hervor, wenn sie einer grossen Menge der reinen flüssigen oder festen Verbindung zugefügt werden. Diesem Gesetze steht ein analoges zur Seite, wonach unter den gleichen Umständen auch die freiwerdenden Wärmemengen einander gleich sind. Voraussetzung ist, dass stets Gleichgewicht besteht, und dass die Dissociation der betr. Verbindung in der Gasphase überwiegend nach einer einzigen Gleichung vor sich geht.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen von Nichtelektrolyten[1].

Von

O. Sackur.

Nach den bekannten Gesetzen van 't Hoffs folgt der osmotische Druck verdünnter Lösungen den gleichen Gesetzen wie der Gasdruck; er ist proportional der Konzentration der Lösung, der absoluten Temperatur und ist gerade so gross wie der Druck, den die gelöste Substanz ausüben würde, wenn sie das Volumen der Lösung als Gas einnehmen würde. Diese Beziehungen gelten streng nur für sehr verdünnte Lösungen; in konzentrierten Lösungen treten ebenso wie bei komprimierten Gasen Abweichungen auf.

Das Gültigkeitsbereich der Gleichung $\pi = \frac{RT}{v} = RTc$ hängt naturgemäss von der Definition der Konzentration c ab, d. h. davon, ob man unter c die Anzahl der Mole versteht, die in der Volumen- (oder Mengen)einheit der Lösung oder des Lösungsmittels gelöst sind. Für sehr verdünnte Lösungen werden beide Zählungen identisch, weil dann die Dichte der Lösung gleich der des Lösungsmittels wird, dagegen werden in konzentrierten Lösungen die Unterschiede beträchtlich. So enthält z. B. eine Lösung, die 1 g-Molekel Rohrzucker auf 1 kg Wasser enthält, also die Gewichtskonzentration 1 (nach Raoult) besitzt, im Liter Lösung bei 20° nur 0·826 Mole, ist also in der Arrheniusschen Zählung nur 0·826-norm. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass die Abweichungen von den van 't Hoffschen und anderen aus ihnen abgeleiteten Gesetzen in den meisten Fällen geringer sind, wenn man die Konzentration nach Raoult zählt und demnach auf die Gewichtsmenge, bzw. das Volumen des Lösungsmittels berechnet. Die Herstellung gewichtsnormaler Lösungen, deren Konzentration durch Temperaturänderung und thermische Ausdehnung nicht beeinflusst wird, ist überdies in vielen Fällen experimentell einfacher; daher ist auch die Konzentrationsrechnung nach Raoult den meisten neueren Arbeiten zugrunde gelegt.

---

[1] Zum Teil bereits veröffentlicht in dem 86. Jahresbericht der Schles. Gesellschaft für Vaterländische Kultur, Sitzung vom 24. Juni 1908.

Die sorgfältigsten direkten Messungen des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen mit Hilfe halbdurchlässiger Membranen verdanken wir Morse und Frazer und ihren Mitarbeitern[1]). Die mit Rohrzucker und Glukose angestellten Versuche zeigen, dass bei etwa 20° der osmotische Druck dieser Lösungen bis zu Konzentrationen von 1 Mol auf 1 Liter Wasser hinauf recht genau der Konzentration proportional und gleich dem Gasdruck ist, den die gleiche Anzahl Mole im Raume, den das Lösungsmittel einnimmt, ausüben würde. Bei tieferen Temperaturen dagegen, bei 0 und 5°, ist die Proportionalität weniger gut und der beobachtete osmotische Druck wesentlich grösser als der Gasdruck, so dass die Beziehung zur absoluten Temperatur nicht die gleiche zu sein scheint wie bei den Gasen. Eine Erklärung für diese Abweichungen vermögen die Verfasser nicht zu geben.

Die Tatsache, dass die van 't Hoffschen Gesetze besser für die Raoultsche als die Arrheniussche Konzentrationszählung gelten, begründen die genannten amerikanischen Forscher durch die Theorie von van der Waals, also durch kinetische Überlegungen. Die Stosszahl, bzw. der Druck eines Gases wird nicht durch den gesamten Raum, sondern nur durch den nicht von Molekeln erfüllten freien Raum bedingt, und daher ist auch von dem Volumen der Lösung der von dem gelösten Stoff erfüllte Raum abzuziehen; die Differenz ist eben das Volumen des Lösungsmittels. Diese Überlegung ist jedoch nicht einwandfrei. Erstens nämlich ist die van der Waalsche Volumenkorrektion b nicht das Molekularvolumen, sondern dessen vierfacher Betrag, und zweitens darf man das Molekularvolumen des gelösten Stoffes in der Lösung nicht ohne weiteres gleich der Volumendifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel setzen. Will man daher die van der Waalssche Theorie für Lösungen prüfen, so muss man die Gültigkeit einer Gleichung $\left(\pi + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ nachweisen, wenn unter v das Volumen der Lösung, in der ein Mol des gelösten Stoffes aufgelöst ist, bezeichnet wird[2]). Tatsächlich zeigt sich, dass schon die einfache Gleichung $\pi(v - b) = RT$ nicht nur für die Versuche von Morse und Frazer, sondern auch für fast alle bisher untersuchten wässerigen Lösungen von Nichtelektrolyten bis zu hohen Konzentrationen hinauf

---

[1]) Am. Chem. Journ. **28**, 1; **34**, 1; **37**, 324, 426, 558; **38**, 175; **39**, 667; **40**, 1, 194, 266.

[2]) Die van der Waalssche Gleichung ist bereits von Bredig [Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 44 (1889)]; Noyes [ebenda **5**, 83 (1890)]; Berkeley und Hartley (Trans. Roy. Soc. London **206**, A, 481) und andern Forschern zur Erklärung der Abweichungen von den van 't Hoffschen Gesetzen herangezogen worden.

recht genau erfüllt ist. Allerdings besitzt die Konstante b, die also im Sinne von van der Waals als Mass für das Molekularvolumen aufzufassen ist, eine ziemlich starke Abhängigkeit von der Temperatur.

Ehe ich jedoch die Umrechnung der Versuche von Morse und Frazer mitteile, will ich kurz die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Druckes erwähnen, die ich in den nachfolgenden Berechnungen ebenfalls benutzt habe. Der osmotische Druck π ist definiert durch den Gegendruck, der die Bewegung eines für das Lösungsmittel, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässigen beweglichen Stempels grade zum Stillstand bringt. Beim Durchtritt des Lösungsmittelvolumens dv durch den Stempel kann also bei konstanter Temperatur die maximale Arbeit $dA = \pi . dv$ geleistet werden, oder es ist $\pi = \frac{dA}{dv}$. Nach van't Hoff kann man den osmotischen Druck einer Lösung aus der Arbeit berechnen, die zur Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aufgewendet werden muss, falls dieser Vorgang auf umkehrbare Weise vorgenommen wird. Hierzu dient die Bestimmung des Gefrierpunktes, des Siedepunktes oder des Dampfdruckes einer Lösung. Die Berechnungsweise geschieht z. B. für den Gefrierpunkt folgendermassen:

Am Gefrierpunkte T_0 des reinen Lösungsmittels presst man aus einer beliebigen Lösung, deren osmotischer Druck π_{T_0} berechnet werden soll, mit Hilfe eines halbdurchlässigen Stempels das Volumen dv des Lösungsmittels isotherm heraus, wozu die Arbeit $\pi . dv$ aufgewendet und eine ihr gleiche Wärmemenge abgeführt werden muss, und bringt dieses Volumen dv durch Abgabe der Wärme $Q . dv . s$ zum Gefrieren [wenn Q die Schmelzwärme pro g Lösungsmittel und s dessen Dichte bedeutet]. Darauf kühlt man Lösung und Lösungsmittel bis zum Gefrierpunkt T der Lösung ab und vereinigt sie durch Wärmezufuhr wieder zur homogenen flüssigen Lösung. Da am Gefrierpunkt der Lösung diese mit dem festen Lösungsmittel im Gleichgewicht steht, so wird bei dem letzten Vorgang Arbeit weder gewonnen noch aufgewendet. Schliesslich wird die Lösung wieder auf die Temperatur T_0 erwärmt. Dieser Kreisprozess verbraucht Arbeit und entwickelt Wärme, bei seiner Umkehrung gewinnt man Arbeit und entzieht der Umgebung Wärme. Nach dem 2. Hauptsatz verhält sich die gewonnene Arbeit zu der bei der höheren Temperatur zugeführten Wärme wie die Temperaturdifferenz zur Anfangstemperatur, also:

$$\pi_{T_0}\, dv = (Qs + \pi_{T_0})\, dv \frac{(T_0 - T)}{T_0}, \quad \text{oder} \quad \pi_{T_0} = \frac{Q(T_0 - T) . s}{T},$$

π_{T_0} ist, wie nochmals betont werden muss, der osmotische Druck der Lösung an der Schmelztemperatur des Lösungsmittels; seine Berechnung aus der Gefrierpunktserniedrigung $T_0 - T$ und der Schmelzwärme Q ist streng richtig, so lange die Verdünnungswärme der Lösung gegen die Schmelzwärme des Lösungsmittels vernachlässigt werden kann.

Auf die gleiche Weise kann der osmotische Druck $\pi_{T_0'}$ für den Siedepunkt T_0' des Lösungsmittels berechnet werden. Man erhält dann:

$$\pi_{T_0'} = \frac{L\,(T_0' - T')\,s}{T'},$$

wenn L die Verdampfungswärme pro g Lösungsmittel, s seine Dichte am Siedepunkt und T' den Siedepunkt der Lösung bedeutet.

Für die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck π und dem Dampfdruck p einer Lösung bei beliebiger Temperatur und Konzentration erhält man unter Vernachlässigung der Kompressibilität die thermodynamisch streng gültige Gleichung:

$$\pi = N_0 R T \ln \frac{p_0}{p}.$$

Hier bedeutet p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p den der Lösung bei der gleichen Temperatur T und N_0 die Anzahl der Mole, die die Volumeneinheit des Lösungsmittels nach ihrer Verdampfung im Gaszustande enthält (vorausgesetzt ist nur die Gültigkeit der Gasgesetze für den gesättigten Dampf).

Zur Prüfung der Gleichung $\pi(v - b) = RT$ konnten nur diejenigen Versuche benutzt werden, bei denen die Konzentration der Lösung in der Arrheniusschen Zählung angegeben war; ich habe daher zunächst nur die bereits oben erwähnten direkten Versuche von Morse und Frazer und ihrer Mitarbeiter, ferner die ebenfalls direkten Messungen von Earl of Berkeley und Hartley[1], die Gefrierversuche von Abegg[2] und von Jones und Getman[3]) verwendet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten.

In den Tabellen 1—4 bedeutet c die Anzahl g-Molekeln, die in 1 Liter Lösungsmittel gelöst sind, v das Volumen der Lösung, in der 1 g-Molekel gelöst ist, und π den osmotischen Druck in Atmosphären. Die Konstante b der linearen Gleichung $\pi v = RT + b\pi$ ist stets nach der Methode der kleinsten Quadrate, mit Ausschluss der eingeklammerten, offenbar ungenauen Werte in den verdünntesten Lösungen berechnet worden.

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 209 (1894).

[3]) Am. Chem. Journ. **32**, 308 (1904).

Tabelle 1.

Osmotischer Druck von Rohrzuckerlösungen bei 22°.

c	v	π	$\frac{\pi}{c}$	πv	πv ber.
0·05	20·2	1·27	(25·4)	(25·6)	—
0.10	10·2	2.40	24·0	24·3	24·7
0·20	5·21	4·74	23·7	24·65	25·15
0·25	4·22	6·06	24·2	25·5	25·4
0·30	3·54	7·23	24·1	25·6	25·65
0·40	2·71	9·6	24·05	26·0	26·1
0·50	2·21	12·1	24·2	26·7	26·6
0·60	1·88	14·4	24·0	27·1	27·1
0·70	1·64	16·9	24·1	27·8	27·6
0·80	1·46	19·4	24·25	28·4	28·1
0·90	1·32	21·8	24·2	28·85	28·6
1·00	1·21	24·5	24·5	29·6	29·1

πv ber. $= 24{\cdot}2 + 0{\cdot}20\,\pi$.

Tabelle 2.

Osmotischer Druck von Rohrzuckerlösungen bei 5°.

0·10	10·2	2·41	24·1	(24·35)	23·5
0·20	5·2	4·77	23·85	(24·8)	24·2
0·30	3·55	7·10	23·7	25·2	24·9
0·40	2·70	9·49	23·7	25·6	25·55
0·50	2·22	11·9	23·8	26·35	26·35
0·60	1·88	14·5	24·1	27·2	27·0
0·70	1·64	16·9	24·1	27·65	27·7
0·80	1·48	19·5	24·4	28·8	28·45
0·90	1·32	22·3	24·8	29·35	29·3
1·00	1·21	24·8	24·8	29·95	30·0

πv ber. $= 22{\cdot}8 + 0{\cdot}29\,\pi$.

Tabelle 3.

Osmotischer Druck von Rohrzuckerlösungen bei 0°.

c	v	π	π' [1]	$\frac{\pi}{c}$	$\frac{\pi'}{c}$	πv	πv ber.
0·1	10·2	2·44	2·26	24·4	22·6	23·1	22·9
0·2	5·2	4·80	4·52	24·0	22·6	23·4	23·6
0·3	3·55	7·16	6·95	23·9	23·2	24·65	24·55
0·4	2·70	9·40	9·40	23·5	23·5	25·45	25·3
0·5	2·21	11·85	11·78	23·7	23·6	26·0	25·55
0·6	1·88	14·25	14·4	23·8	24·0	27·0	26·9
0·7	1·64	16·8	17·0	24·0	24·3	27·8	27·7
0·8	1·46	19·3	19·65	24·1	24·5	28·6	28·5

[1]) Aus Gefrierpunktsmessungen berechnet. Die kryoskopischen Messungen sind offenbar genauer als die osmotischen. Zur Umrechnung des in kalorischem Masse gegebenen Wertes der Schmelzwärme auf Atmosphären muss man Q mit dem Faktor $\frac{4{\cdot}19 \,.\, 10^7}{76 \,.\, 13{\cdot}6 \,.\, 1000} = 40{\cdot}5$ multiplizieren.

c	v	π	π'	$\frac{\pi}{c}$	$\frac{\pi'}{c}$	pv	πv ber.
0·9	1·32	22·1	22·35	24·6	24·8	29·4	29·35
1·0	1·21	24·8	25·4	24·8	25·4	30·75	30·3
1·27	0·996	—	32·4	—	25·5	32·5	32·4

$$\pi' v \text{ ber.} = 22{\cdot}4 + 0{\cdot}31\,\pi'.$$

Tabelle 4.

Osmotischer Druck von Glukoselösungen bei 23°.

c	v	p	pv	pv ber.
0·1	10·1	2·39	24·1	24·5
0·2	5·1	4·76	24·8	24·7
0·3	3·44	7·20	24·8	25·0
0·4	2·6	9·60	25·2	25·2
0·5	2·11	12·00	25·35	25·4
0·6	1·77	14·5	25·55	25·65
0·7	1·54	16·9	26·0	25·9
0·8	1·36	19·3	26·25	26·2
0·9	1·23	21·65	26·65	26·3
1·0	1·11	24·1	26·8	26·55

Osmotischer Druck von Rohrzuckerlösungen bei 10°.

c	v[1]	π	$\frac{\pi}{c}$	πv	πv ber.
0·1	10·2	2·44	24·4	(24·9)	
0·2	5·2	4·82	24·1	(25·0)	
0·3	3·55	7·19	24·0	25·5	25·2
0·4	2·70	9·57	23·9	25·8	25·8
0·5	2·21	12·00	24·0	26·5	26·5
0·6	1·88	14·54	24·2	27·2	17·2
0·7	1·64	17·09	24·3	28·0	27·9
0·9	1·32	22·22	24·7	29·3	29·3
1·0	1·21	24·97	25·0	30·2	30·1

$$\pi v = 23{\cdot}2\,\tau + 0{\cdot}275\,\pi.$$

Osmotischer Druck von Glukoselösungen bei 10°.

v	π	πv	πv ber.	π[2]	πv	πv ber.
10·1	2·39	(24·2)		2·32	23·4	22·8
5·1	4·76	(24·25)		4·56	23·3	23·1
3·44	7·11	24·45	24·3	6·97	24·0	23·5
2·6	9·52	24·7	24·6	9·22	24·2	23·9
2·11	11·91	25·2	25·0	11·57	24·4	24·15
1·77	14·31	25·4	25·35	13·9	24·6	24·6
1·54	16·70	25·7	25·7	16·3	25·1	25·0
1·36	19·05	25·9	26·05	18·6	25·3	25·4
1·23	21·4	26·35	26·4	20·9	25·5	25·75
1·11	23·8	26·4	26·9	23·35	25·95	26·1

$\pi v = 23{\cdot}2 + 0{\cdot}15\,\pi.$ | πv ber. $= 22{\cdot}4 + 0{\cdot}16\,\pi.$

[1]) Die geringe Volumenausdehnung der Lösungen zwischen 0 und 20° ist vernachlässigt. [2]) Aus Gefrierpunktsmessungen berechnet.

Tabelle 5.

Osmotischer Druck von Glukose und Rohrzucker nach *Berkeley* u. *Hartley*.

Glukose.

v	π	πv	πv ber.
1·805	13·2	23·9	24·4
0·903	29·2	26·3	26·8
0·565	53·2	30·0	30·4
0·402	87·8	35·2	35·5
0·328	121·2	41·0	40·6

πv ber. $= 22·4 + 0·15\,\pi$.

Rohrzucker.

v	π	πv	πv ber.
1·91	14·0	26·7	26·6
1·144	26·9	30·7	30·5
0·819	44·0	36·0	35·5
0·637	67·5	43·0	42·6
0·522	100·8	52·6	52·6
0·458	133·7	61·1	62·4

πv ber. $= 22·4 + 0·30\,\pi$.

Tabelle 6.

	Methylalkohol (*J.* u. *G.*)			Aceton (*J.* u. *G.*)		
v	π	πv	πv ber.	π	πv	πv ber.
2·0	11·3	22·6	23·0	11·3	22·6	23·0
1·0	23·1	23·1	23·5	23·25	23·25	23·7
0·33	79·5	26·5	26·4	84·3	27·1	27·0
0·25	114	28·5	28·1	121·5	30·4	31·1
0·20	144·2	28·8	29·6	165	33	31·5
0·167	192	32·0	32·0	205	34·2	33·7
0·143	247	35·3	34·7	261	37·3	36·7
0·125	311	38·9	38·5	318	39·8	39·9
0·111	385	42·7	41·6	401	44·6	44·5
0·100	461	46·1	45·4	455	(45·5)	47·4
	πv ber. $= 22·4 + 0·050\,\pi$.			πv ber. $= 22·4 + 0·055\,\pi$.		

	Äthylalkohol (*J.* u. *G.*)			Acetamid (*J.* u. *G.*)		
2·0	10·8	(21·6)	(23·2)	23·5	23·5	23·7
1·0	22·8	(22·8)	(24·0)	49·6	24·8	25·3
0·5	49·1	(24·5)	(25·0)	79·6	26·5	27·0
0·33	83·4	27·8	28·3	114	28·5	29·0
0·25	125	31·3	31·3	148·5	29·7	31·0
0·20	174·2	34·9	34·9	203	33·8	34·1
0·167	247	41·2	40·2	272	38·9	38·2
0·143	322	46·0	45·6	347	43·4	42·5
0·125	408	51·0	51·8	445	49·4	48·2
	πv ber. $= 22·4 + 0·072\,\pi$.			πv ber. $= 22·4 + 0·058\,\pi$.		

Während in den Tabellen 1—4 die Werte $\frac{\pi}{c}$ nur bei 22° konstant und $= RT$ sind, genügen die Werte πv in allen Versuchsreihen angenähert der linearen Gleichung. Der Zahlenwert von b nimmt für Rohrzucker zwischen 0 bis 22° von 0·31—0·20, bei Glukose von 0·16 bis 0·093 ab. Bemerkenswert ist, dass nach Tabelle 5 und 6 die einfache lineare Gleichung auch bis zu ausserordentlich hohen Konzentrationen gültig ist, die konzentrierteste Lösung in Tabelle 5 enthält nämlich 700 g Rohrzucker in 1 Liter Lösung!

Die Tabelle 6 enthält einige Versuchsreihen nach Jones und Getman, in denen die lineare Gleichung bis nahezu zehnfach normalen Lösungen erfüllt ist. Von der Wiedergabe des ganzen, von mir berechneten Materials kann hier Abstand genommen werden. Ich begnüge mich mit einer Mitteilung der b-Werte, die ich aus den Versuchen von Abegg und Jones und Getman für die folgenden Nichtelektrolyte erhalten habe.

Tabelle 7.

Tabelle der b-Werte bei 0°.

Gelöster Stoff	Mol.-Gew.	b	Autor
Methylalkohol	32	0·050	*J.* u. *G.*
Äthylalkohol	46	0·072	„
Aceton	58	0·055	„
Acetamid	59	0·058	„
Äthylformiat	74	0·14	*Abegg*
Methylacetat	74	0·081	„
Glyzerin	92	0·106	„
Chloral	147·5	0·125	„
Dextrose	180	0·16	*M.* u. *F.*, *J.* u. *G.*
Fruktose	180	0·21	*J.* u. *G.*
Rohrzucker	342	0·31	*M.* u. *F.*, *A.*
„	—	0·30	*B.* u. *H.*

Es zeigt sich, dass die b-Werte im allgemeinen mit wachsendem Molekulargewicht des gelösten Stoffes ansteigen.

Die kinetische Theorie erklärt den osmotischen Druck durch den Anprall der gelösten Molekeln an die für sie undurchlässige Wand. Nur wenn das Eigenvolumen der gelösten Molekeln klein gegen den gesamten zur Verfügung stehenden Raum ist, ist der Druck oder die Stosszahl in der Zeiteinheit der Anzahl der Molekeln im Volumen proportional; andernfalls tritt die van der Waalssche Volumenkorrektion $v - b$ ein, in der b das vierfache des Eigenvolumens der Molekeln bedeutet. Bei der Ausdehnung dieser Theorie auf Lösungen ist zu be-

tonen, dass für diese Korrektion nur das Volumen der gelösten Molekeln, nicht aber das der Lösungsmittelmolekeln in Betracht zu ziehen ist, solange deren Durchmesser in erster Annäherung gegen den der gelösten Molekeln vernachlässigt werden kann. Die genauere Beziehung der Konstanten b zu den Volumina beider Komponenten der Lösung wird in einer späteren Abhandlung gegeben werden.

Es ist nun das auffallende Ergebnis zu erklären, dass im Gegensatz zu den Gasen das Molekularvolumen der gelösten Stoffe so stark von der Temperatur abhängig ist. Zu diesem Zwecke kann man annehmen, dass die gelösten Stoffe stark hydratisiert sind und dass der Hydratationsgrad mit steigender Temperatur abnimmt, da ja die Wasserbindung, ebenso wie bei den festen kristallwasserhaltigen Salzen, vermutlich ein stark exothermer Vorgang ist.

Die Gültigkeit der einfachen Gleichung $\pi(v-b) = RT$ zeigt, dass die van der Waalssche Grösse a, die der gegenseitigen Anziehung der Molekeln Rechnung trägt, bis zu recht hohen Konzentrationen und Drucken hinauf bei den Lösungen von Nichtelektrolyten zu vernachlässigen ist. Auch dieses Ergebnis kann durch eine einfache Überlegung plausibel gemacht werden. Die scheinbare Verringerung des nach aussen wirkenden Druckes, die als Folge der Molekularanziehung anzusehen ist, wird nur an der Oberfläche von komprimierten Gasen (und Flüssigkeiten) beobachtet, da nur an diesen die Molekeln einen nach innen gerichteten Zug erfahren. In Lösungen bestehen nun ausser den Kräften zwischen den gelösten Molekeln selbst noch Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekeln und den Molekeln des Lösungsmittels, und die letzteren sind wahrscheinlich weit stärker als die ersteren. Bei der osmotischen Arbeitsleistung, d. h. bei der Verdünnung, wird nur gegen die ersteren Arbeit geleistet, während die zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel herrschenden Anziehungskräfte im Gegenteil die Verdünnung begünstigen. Da diese beiden Einflüsse entgegengesetzt gerichtet sind, so ist es ohne weiteres klar, dass der (gesamte) Attraktionseinfluss bei Lösungen erst in weit höheren Konzentrationen in Betracht gezogen werden muss als bei Gasen[1]).

Nichtwässerige Lösungen.

Trotz der zahlreichen kryoskopischen und ebullioskopischen Versuche, die gerade in den letzten Jahren an nichtwässerigen Lösungen ausgeführt worden sind, sind zur Prüfung der korrigierten Zustands-

[1]) Vgl. Bredig, loc. cit.

gleichung nur sehr wenige brauchbar, da die meisten Forscher nur die Gewichtskonzentrationen (nach Raoult) und nicht die Volumenkonzentrationen der benutzten Lösungen angegeben haben. Dies gilt z. B. für die zahlreichen und sorgfältigen Versuche von Beckmann, Auwers, Walden usw. Ich habe daher nur die Gefrierpunktsmessungen von Abegg in Eisessig und Benzollösungen benutzen können. Die Resultate sind in den Tabellen 9 und 10 enthalten. Zur Berechnung des osmotischen Druckes π beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels dienten für die Schmelzwärme des Eisessigs der Wert 43·7 und für die Schmelzwärme des Benzols der Wert 30·1 cal.

Tabelle 9.

Eisessig

$Q = 43{\cdot}7$ cal., $s = 1{\cdot}054$. $T_0 = 273 + 16{\cdot}5^0$.

Äthylformiat. Mol.-Gew. 74.

π	v	πv	πv ber.
5·65	4·35	(24·6)	—
13·0	1·99	24·6	24·45
20·3	1·23	25·0	24·8
29·3	0·86	25·3	25·2
30·6	0·834	25·6	25·3
50·9	0·515	26·2	26·3
71·1	0·384	27·4	27·4
92·6	0·304	28·2	28·4

$\pi v = 23{\cdot}8 + 0{\cdot}05\ \pi$.

Äthylacetat. Mol.-Gew. 88.

π	v	πv	πv ber.
21·4	1·14	24·5	—
41·0	0·635	26·0	26·25
63·0	0·437	27·6	27·6
83·0	0·35	29·0	28·8

$\pi v = 23{\cdot}8 + 0{\cdot}06\ \pi$.

Propylacetat. Mol.-Gew. 102.

π	v	πv	πv ber.
19·4	1·30	25·2	25·3
41·6	0·65	27·1	27·0
63·4	0·455	28·7	28·8
82·8	0·367	30·3	30·3
92·7	0·337	31·2	31·0

$\pi v = 23{\cdot}8 + 0{\cdot}078\ \pi$.

Amylformiat. Mol.-Gew. 116.

π	v	πv	πv ber.
18·1	1·36	24·5	—
36·8	0·703	25·9	26·25
53·7	0·505	27·0	27·2
69·7	0·407	28·3	28·3
83·6	0·353	29·5	29·2

$\pi v = 23{\cdot}8 + 0{\cdot}064\ \pi$.

Amylacetat. Mol.-Gew. 130.

π	v	πv
13·9	1·88	26·2
20·6	1·23	25·9
36·4	0·735	26·7
52·5	0·53	27·8
68·2	0·44	30·1
82·5	0·38	31·5

Äthylvalerat. Mol.-Gew. 130.

π	v	πv
15·2	1·58	24·0
29·2	0·855	25·0
42·9	0·61	26·2
54·6	0·505	27·5

Für Amylacetat und Äthylvalerat gilt die lineare Gleichung nicht.

Tabelle 10.

Lösungen in Benzol.

$Q = 30{\cdot}1 \quad s = 0{\cdot}89. \quad T_0 = 273 + 5{\cdot}5^{\circ}.$

Äthylacetat. Mol.-Gew. 88.

π	v	πv	$b = \frac{\pi v - 22{\cdot}8}{\pi}$
11·3	2·08	23·6	0·071
23·2	1·04	24·2	0·060
35·7	0·696	24·8	0·056
48·6	0·521	25·4	0·0535
62·5	0·417	26·1	0·0528

Propylacetat. Mol.-Gew. 102.

π	v	πv	b
10·8	2·24	24·2	0·130
21·9	1·12	24·6	0·082
33·9	0·750	25·4	0·077
46·6	0·561	26·2	0·073
60·0	0·449	26·9	0·068

Äthylbutyrat. Mol.-Gew. 116.

π	v	πv	b
10·1	2·36	23·8	0·10
21·2	1·18	25·0	0·10
33·4	0·79	26·3	0·10
46·7	0·59	27·6	0·10
61·5	0·47	29·0	0·10

Amylacetat. Mol.-Gew. 130.

π	v	πv	b
13·8	1·79	24·6	0·13
29·4	0·892	26·2	0·115
47·3	0·602	28·4	0·118
67·0	0·446	30·2	0·109

Amylvalerat. Mol.-Gew. 172.

π	v	πv	$b = \frac{\pi v - 22{\cdot}8}{\pi}$
11·3	2·22	25·1	0·29
25·0	1·11	27·7	0·20
41·1	0·741	30·5	0·188
61·3	0·555	34·0	0·183
87·0	0·444	38·6	0·181

Amethol. Mol.-Gew· 148.

9·06	2·63	23·8	0·11
18·8	1·31	24·7	0·10
29·1	0·875	25·5	0·093
40·6	0·656	26·7	0·096
52·7	0·525	27·6	0·091

Während sich für Eisessig, wie Tabelle 9 zeigt, die lineare Gleichung $\pi v = RT + \pi b$ meist sehr gut bestätigt, gilt dies für Benzol nur in einem einzigen Falle (Äthylbutyrat). Trägt man den osmotischen Druck π als Abszisse, das Produkt πv als Ordinate auf, so erhält man in Benzollösungen im allgemeinen keine gerade Linie, sondern Kurven, die gegen die Abszissenachse schwach konkav gekrümmt sind. Der Wert $b = \frac{\pi v - RT}{\pi}$ nimmt also mit steigender Konzentration kontinuierlich ab. Hält man an der kinetischen Deutung der Zustandsgleichung und der Annahme, dass b ein Mass für das Molekularvolumen ist, fest, so muss man schliessen, dass sich dieses mit wachsender Konzentration vermindert und die Verbindungsfähigkeit des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel entsprechend dem Massenwirkungsgesetz abnimmt.

Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass für einige der von Abegg untersuchten Stoffe sowohl in Benzol wie in Eisessig keine einfache Zustandsgleichung zu gelten scheint; ferner hat Noyes aus Versuchen von Beckmann für einige Stoffe negative b-Werte berechnet, die sich meines Erachtens nach wohl nur durch eine vollständige kinetische Theorie unter Berücksichtigung der Attraktionskräfte erklären lassen.

Auch die Dampfdruckmessungen von Zawidzkis[1]) gestatten die Berechnung des osmotischen Druckes einer Reihe nichtwässeriger Lösungen. Von Zawidzki hat die Partialdrucke binärer Gemische sorgfältig bestimmt, allerdings nicht als Funktion der Volumenkonzentration,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

sondern der molekularen Zusammensetzung oder des Molenbruches $v = \frac{n}{N + n}$ (n sind die Mole des Stoffes A, die in N-Mole des Stoffes B gelöst sind). Aus dem Partialdruck p des Stoffes A (Lösungsmittel) kann der osmotische Druck π des gelösten Stoffes B nach der Gleichung $\pi = N_0 RT \ln \frac{p_0}{p}$ (S. 480) berechnet und zur Prüfung der korrigierten Zustandsgleichung $\pi(v - b) = RT$ benutzt werden, falls die Volumenkonzentration aus der molekularen Konzentration v berechenbar ist. Dies ist der Fall, wenn die spezifischen Gewichte der Lösungen bekannt sind. Im folgenden sind einige Versuchsreihen Zawidzkis nach diesen Grundsätzen neu berechnet worden. Die spezifischen Gewichte sind teils der Literatur entnommen, teils von Herrn cand. phil. O. Stern im hiesigen Institut neu bestimmt worden. Auch die Berechnung der π-Werte verdanke ich Herrn Stern. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate für einige Stoffpaare, die verschiedene Kurventypen Zawidzkis darstellen.

Trägt man die Gesamtspannungen der Gemische bei konstanter Temperatur als Ordinaten, die molekulare Zusammensetzung als Abszisse auf, so erhält man:

bei Gruppe 1 eine geradlinige Kurve (Beispiel Benzol—Äthylenchlorid),

bei Gruppe 2 eine gegen die Abszisse konvexe Kurve (Beispiel Chloroform—Aceton),

bei Gruppe 3 eine die Abszisse konkave Kurve (Beispiel Benzol—Tetrachlorkohlenstoff).

1. Benzol—Äthylenchlorid.

a. Osmotischer Druck des Äthylenchlorides in Lösungen von Benzol bei 50°.

$N_0 = 10{\cdot}84$. $p_0 = 268{\cdot}0$.

Molenbruch	Dichte d. Lösung	p mm	π (Atm.)	v	πv	πv ber.
0·293	0·943	189·8	99·2	0·305	30·2	30·5
0·298	0·945	188·5	100·9	0·30	30·3	30·5
0·416	0·986	156·0	155·6	0·212	32·9	32·7
0·522	1·025	127·8	212·9	0·166	35·4	35·0
0·657	1·075	92·5	(306)	0·130	39·8	38·7
0·754	1·112	65·8	(404)	0·112	45·2	42·7

$\pi v = 26{\cdot}5 + 0{\cdot}040\ \pi$.

b. Osmotischer Druck von Benzol in Äthylenchlorid bei 50°.

$N_0 = 12.26. \quad p_0 = 236.2.$

Molenbruch	Dichte d. Lösung	p mm	π (Atm.)	v	πv	πv ber.
0·246	1·112	178·1	91·8	0·344	31·6	31·6
0·353	1·075	154·9	137·2	0·248	34·1	34·2
0·477	1·025	123·8	210	0·182	38·2	38·2
0·584	0·986	98·9	286	0·151	43·1	42·5
0·702	0·945	70·5	(393)	0·127	50·0	48·5
0·850	0·896	32·0	(650)	0·107	69·3	62·9

$$\pi v = 26.5 + 0.056\ \pi.$$

2. Chloroform—Aceton.

a. Osmotischer Druck von Chloroform in Acetonlösung bei 35·2°.

$N_0 = 13.413. \quad p_0 = 344.5.$

v (Chloroform)	d	p (Aceton)	π Chlorof.	v Chlorof.	πv	πv ber.
0·1835	0·915	275·8	75·5	0·413	31·2	30·9
0·263	0·975	240·6	122	0·291	35·5	34·3
0·290	0·991	230·7	136·1	0·264	36·0	35·4
0·361	1·042	200·3	184·0	0·214	39·3	38·9
0·401	1·069	182·8	215	0·193	41·6	41·2
0·424	1·085	137·7	232	0·183	42·4	42·5
0·507	1·134	143·9	296	0·158	46·8	47·2
0·552	1·173	119·5	(359)	0·142	51·0	51·9
0·662	1·247	79·1	(499)	0·12	59·6	62·2

$$\pi v = 25.3 + 0.074\ \pi.$$

b. Osmotischer Druck von Aceton in Chloroformlösung bei 35·2°.

$N_0 = 12.228. \quad p_0 = 293.1.$

v (Aceton)	d	p (Chloroform)	π Aceton	v Aceton	πv	πv ber.
0·338	1·247	169·9	168·7	0·234	39·5	38·0
0·419	1·193	139·9	229	0·188	43·1	42·5
0·448	1·173	130·5	250·3	0·175	43·9	44·0
0·492	1·137	115·3	289	0·159	45·9	47·0
0·576	1·085	89·4	(368)	0·135	49·6	52·9
0·639	1·042	72·6	(432)	0·121	52·1	58·7

$$\pi v \text{ ber.} = 25.3 + 0.075.$$

3. Benzol—Tetrachlorkohlenstoff.

a. Osmotischer Druck des Benzols in CCl_4-Lösung bei 50°.

$N_0 = 9.976. \quad p_0 = 308.0.$

$v C_6H_6$	d	$p(CCl_4)$	π Benzol	v Benzol	πv	πv ber.
0·235	1·382	238·5	67·7	0·428	29·0	29·2
0·324$_5$	1·323	211·8	99·1	0·304	30·1	30·45
0·440	1·245	176·5	147·3	0·220	32·4	32·4
0·605	1·133	128·7	231	0·158	36·4	35·8
0·748$_5$	1·031	82·9	(347)	0·126	43·7	40·4
0·824	0·976	59·7	(434)	0·114	49·4	44·2

$$\pi v = 26.5 + 0.040\ \pi.$$

b. Osmotischer Druck des Tetrachlorkohlenstoffes in Benzollösung bei 50°.

$N_0 = 10{\cdot}85$. $p_0 = 268{\cdot}0$.

$v\,CCl_4$	d	$p(C_6H_6)$	π CCl_4	v CCl_4	πv	πv ber.
0·117	0·933₅	237·1	35·2	0·796	28·0	28·1
0·176	0·976	221·8	54·4	0·532	29·0	28·9
0·251₅	1·031	202·5	80·6	0·375	30·2	30·1
0·395	1·133	165·8	138	0·241	33·3	32·7
0·560	1·245	124·6	(220)	0·177	38·1	36·4
0·675₅	1·323	93·4	(303)	0·146	44·2	40·1

$$\pi v = 26{\cdot}5 + 0{\cdot}045\,\pi.$$

Ein Überblick über diese Tabellen zeigt, dass in Lösungen, deren osmotischer Druck nicht grösser als 200 Atmosphären ist, die korrigierte Zustandsgleichung recht gut erfüllt ist. In den sehr konzentrierten Lösungen treten durchweg Abweichungen auf, und zwar sind in Gruppe 1 und 3 die berechneten πv-Werte kleiner als die gefundenen, in Gruppe 2 dagegen grösser. Das Gültigkeitsbereich unserer Gleichung ist also wie das jedes andern mit Hilfe einfacher Annahmen abgeleiteten kinetischen Gesetzes beschränkt.

Wir sind nunmehr, unter Voraussetzung der korrigierten Zustandsgleichung, in der Lage, im voraus berechnen zu können, unter welchen Umständen die einfache van t'Hoffsche Gleichung bei Zählung nach Gewichtskonzentrationen (nach Raoult) gelten wird. Enthält eine Lösung a Gramm eines Stoffes vom Mol.-Gew. M in 1000 g Lösungsmittel, so ist die Gewichtskonzentration $c = \frac{a}{M}$.

Ist d die Dichte der Lösung bei der Temperatur T, so wiegt ein Liter der Lösung 1000 d g und enthält $\frac{a \, . \, 1000 \, . \, d}{1000 + a}$ g des gelösten Stoffes. Die Volumenkonzentration (nach Arrhenius) dieser Lösung ist also $c' = \frac{1}{v} = \frac{a \, . \, 1000 \, . \, d}{M(1000 + a)}$ oder $c' = \frac{c \, . \, d}{1 + \frac{Mc}{1000}}$.

Die einfache van t' Hoffsche Gleichung (in der Raoultschen Konzentrationszählung) gilt, wenn $v - b = \frac{1}{c}$, wenn also $\frac{1 + \frac{Mc}{1000}}{c \, . \, d} - b = \frac{1}{c}$.

In wässerigen Lösungen ist d nicht sehr verschieden von 1; die Gleichung ist also angenähert erfüllt, wenn $b = \frac{M}{1000}$ ist. Dies ist, wie Tabelle 7 zeigt, angenähert bei vielen Stoffen der Fall.

Wenn an Stelle der einfachen van 't Hoffschen Gleichung $\pi v = RT$ oder $\pi = RTc \left(\text{wenn } c = \frac{1}{v}\right)$ die Gleichung $\pi (v - v) = RT$ oder $\pi = \frac{RTc}{1 - cb}$ in konzentrierten Lösungen zu setzen ist, so ändern in diesen auch alle Gesetze, die auf thermodynamischem Wege aus der Zustandsgleichung abgeleitet werden, ihre Form. Dies gilt z. B. für das Massenwirkungsgesetz, den Verteilungssatz und das Henrysche Absorptionsgesetz. Verteilt sich z. B. ein Stoff zwischen 2 miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln, so gilt im Gleichgewicht bei sehr verdünnten Lösungen die Gleichung $\frac{v_1}{v_2} = \frac{c_2}{c_1} = k$, in konzentrierteren dagegen:

$$\frac{v_1 - b_1}{v_2 - b_2} = \frac{c_2 (1 - c_1 b_1)}{c_1 (1 - c_2 b_2)} = k.$$

Tatsächlich gibt diese Gleichung die Verteilung von Jod und Brom zwischen Wasser einerseits und Bromoform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff anderseits auch in konzentrierten Lösungen, in denen der einfache Verteilungssatz versagt, ausgezeichnet wieder. Tabelle 8 enthält die diesbezüglichen Werte nach den Versuchen von Jakowkin[1]). Es ist v_1 das Volumen einer Gr. Mol. Jod (bzw. Brom) in Wasser, v_2 dasselbe in dem organischen Lösungsmittel und $B = b_1 - kb_2$ eine Konstante.

Tabelle 8.

Verteilung von Jod (nach Jakowkin) bei 25°.

I. Zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

v_1 Vol. H_2O für 1 Mol. J_2	v_2 Vol. CS_2 für 1 Mol. J_2	$\frac{v_1}{v_2}$	v_1 ber.
0·99 . 10^3	1·52	652	0·99 . 10^3
1·155 „	1·81	639	1·15 „
1·304 „	2·08	626	1·305 „
1·585 „	2·59	612	1·595 „
2·36 „	3·86	586	2·325 „
4·90 „	8·38	586	4·90 „

$$v_1 = 571\, v_2 + 120 = kv_2 + B.$$

II. Zwischen Wasser und Bromoform.

0·929 . 10^3	1·76	528	0·91 . 10^3
1.45 „	2·98	486	1·42 „
2·34 „	5·09	461	2·39 „
3·35 „	7·78	432	3·41 „
4·91 „	11·4	429	4·91 „

$$v_1 = 415\, v_2 + 180 = kv_2 + B.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 585 (1895).

Verteilung von Brom bei 25°.

I. Zwischen H_2O und CS_2.

v_1 Vol. H_2O für 1 Br_2	v_2 Vol. CS_2 für 1 Br_2	$\frac{v_1}{v_2}$	v_1 ber.
21·3	0·232	91·7	21·1
40·0	0·473	82·4	39·9
60·3	0·738	81·7	60·6
92·1	1·14	80·7	91·9
198	2·49	79·8	197·5
318	4·04	78·4	318

$v_1 = 78{\cdot}0\, v_2 + 3{\cdot}0.$

II. Zwischen H_2O und $CHBr_3$.

29·5	0·428	68·9	29·6
41·8	0·604	68·8	41·8
67·7	0·993	68·2	66·0
118	1·775	66·9	120
209·5	3·17	65·8	206
438	6·78	64·85	438

$v_1 = 64{\cdot}4.\quad v_2 + 2{\cdot}0.$

III. Zwischen H_2O und CCl_4.

11·1	0·294	37·8	11·1
19·8	0·432	34·4	13·9
22·4	0·708	31·5	21·3
28·4	0·929	30·5	27·3
78·0	2·75	28·4	76·3
126·2	4·46	28·4	123
278	10·1	27·3	275
422	15·6	27·0	423
648	23·9	27·0	650

$v_1 = 27{\cdot}0\, v_2 + 2{\cdot}2.$

Der Zahlenwert von B ist stets positiv, d. h. das Molekularvolumen in Wasser ist wesentlich grösser als in dem organischen Lösungsmittel. Dies gilt besonders für Jod; es scheint, als ob die relative Hydratation (Verbindung mit dem Lösungsmittel) um so stärker ist, je geringer die Löslichkeit ist.

Man könnte geneigt sein die Abweichungen, die die starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz (dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz) zeigen, ebenfalls durch diese Volumenkorrektion zu erklären, besonders da die Ionen wahrscheinlich stark hydratisiert sind und daher ein grosses Molekularvolumen besitzen. Für einen binären Elektrolyten mit dem Dissociationsgrad α bei der Verdünnung v würde dann, wenn b_1, b_2 und b_3 die Korrektionsgrössen für das Volumen der beiden Ionenarten und des ungespaltenen Anteils bedeuten, wie sich leicht ableiten lässt,

das Ostwaldsche Gesetz die Form $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{v-(1-\alpha)b_3}{(v-\alpha b_1)(v-\alpha b_2)} = k$ annehmen.

Bei starken Elektrolyten in nicht zu konzentrierten Lösungen ist $(1-\alpha)b_3$ und $\alpha^2 b_1 b_2$ gegen v und v^2 zu vernachlässigen, man erhält daher $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{v-\alpha(b_1+b_2)} = k$ oder $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k - \frac{k\alpha(b_1+b_2)}{v}$.

Der Ausdruck $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$, der nach dem einfachen Gesetz konstant ist, müsste daher mit wachsender Konzentration dauernd abnehmen. Tatsächlich zeigt sich das Gegenteil, auf welche Weise man auch den Dissociationsgrad α berechnet. Die Volumenkorrektion in der Gleichung des osmotischen Druckes ist also allein nicht imstande, das Abweichen der starken Elektrolyte vom normalen Verhalten zu erklären. Wahrscheinlich treten hier zwischen den elektrisch geladenen Ionen merkliche Anziehungskräfte auf.

G. N. Lewis ist neuerdings zu einer andern Ansicht über die Zustandsgleichung der Lösungen gelangt[1]). Er verzichtet auf eine kinetische Erklärung des osmotischen Druckes und betrachtet die Dampfdruckerniedrigung als das Grundphänomen, aus dem alle übrigen Eigenschaften einer Lösung abgeleitet werden müssen. Daher bezeichnet er diejenigen Lösungen als vollkommene Lösungen, deren Dampfdruck p dem Raoultschen Gesetz $p = p_0 \frac{N}{N+n}$ folgt. p_0 ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, n die Anzahl der Molekeln des gelösten Stoffes, die in N Molekeln Lösungsmitteln gelöst sind. Ist dieses Gesetz richtig, so kann in konzentrierten Lösungen der osmotische Druck nicht der Konzentration proportional sein. Denn die Gleichung:

$$\pi = N_0 RT \ln \frac{p_0}{p} = N_0 RT \ln \frac{N+n}{N}$$

geht nur in sehr verdünnten Lösungen in die Gleichung $\pi = RTc$ über. Die bereits früher erwähnten Versuche von Morse und Frazer bestätigen tatsächlich die Raoultsche Gleichung, ebenso die Versuche von Zawidzkis an Benzol und Äthylenchlorid (geradlinige Dampfdruckkurve). Diese Lösungen sind also auch in erheblichen Konzentrationen als vollkommene Lösungen zu bezeichnen. Eine Erklärung für die Abweichungen andrer Lösungen vom Raoultschen Gesetz wird von Lewis nicht gegeben.

Fr. Dolezalek geht noch einen Schritt weiter[2]); er nimmt an,

[1]) Am. Chem. Soc. **30**, 668 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

dass in allen binären Gemischen und konzentrierten Lösungen das Raoultsche Gesetz streng richtig ist, d. h. dass der Partialdruck jeder Komponente dem Molenbruch proportional ist. Scheinbare Abweichungen müssen durch eine Änderung der Molekelzahl, d. h. durch Association oder Verbindungsbildung erklärt werden. Bewiesen wird diese Auffassung ebenfalls an den Versuchen von Zawidzkis. Von den drei S. 489 erwähnten Gruppen von Mischungen gehorcht nur Gruppe 1 unmittelbar dem Raoultschen Gesetz. In Gruppe 2 sind die beobachteten Dampfdrucke kleiner als man nach der Theorie erwarten müsste. Mithin hat sich bei der Vermischung der beiden Komponenten eine Verminderung der Molekelzahl vollzogen, die beiden Komponenten A und B sind teilweise zu einer Verbindung AB zusammengetreten. In Gruppe 3 ist anderseits eine Vermehrung der Molekelzahl anzunehmen. Mindestens eine der unvermischten Flüssigkeiten ist teilweise associiert und der Associationsgrad vermindert sich bei der Vermischung. Diese Überlegungen geben nicht nur ein qualitatives Bild, sondern gestatten auch eine quantitative Berechnung der Dampfdruckkurven, falls man für die Bildung der Verbindung und der associierten Molekeln das Massenwirkungsgesetz zugrunde legt und für die Konstanten der Association und Verbindung geeignete Zahlenwerte wählt. Wie eine soeben erschienene Abhandlung von W. Bein zeigt[1]), werden die Gleichungen Dolezaleks durch die Beobachtungen von Zawidzkis mit recht grosser Genauigkeit erfüllt.

Eine endgültige Entscheidung zwischen den Gleichungen von Raoult und van der Waals für konzentrierte Lösungen ist wohl vorläufig nicht zu erbringen. Die Anschauung, dass der Partialdruck jeder Molekelgattung ihrem Molenbruch proportional ist, besitzt scheinbar den Vorzug grösserer Einfachheit, doch ist diese rein algebraischer Natur. Sie schliesst die Möglichkeit einer kinetischen Erklärung völlig aus, so lange nicht eine Beziehung zwischen dem Molverhältnis und dem Volumen, das die Gesamtheit der Molekeln einnimmt, gegeben wird (analog dem Avogadroschen Gesetz für ideale Gase). Es muss daher unter allen Umständen das Ziel der Forschung sein, die Eigenschaften der Lösung (osmotischer Druck, Dampfdruck usw.) als Funktion des von der Lösung eingenommenen Volumens darzustellen. Für ein Gebiet mittlerer Konzentrationen scheint die Gleichung von van der Waals $\pi(v-b) = RT$ diese Aufgabe zu erfüllen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909).

Breslau, April 1909.

On transfer-resistance in the case of 'reversible' electrolytic metal-deposition.

By

Henry J. S. Sand and Thomas P. Black.

(With 2 figures in text.)

Electrolytic processes are commonly distinguished as reversible and irreversible, metal-deposition being a typical instance of the former and the evolution of a gas on a smooth electrode a typical example of the latter.

According to Le Blanc's well-known fundamental researches[1]) the continuous precipitation of a metal from the solution of one of its salts by a small current begins at a potential-difference which is identical with or only very slightly removed from the potential at which it is in equilibrium with its solution.

There is no difficulty in showing that if the precipitation of a metal on a cathode were completely reversible and no changes of concentration or similar effects occurred in the electrolyte, then the difference of potential cathode-electrolyte would be quite independent of the current for all current-densities[2]).

The present research is concerned with the study of the differences between the potential-difference cathode-electrolyte during the passage and in the absence of a current in the case of various metals in contact with solutions of their salts.

In the course of an investigation on concentration-changes in the layer of liquid touching an electrode it was found by one of the authors[3]) that such differences do exist for a copper electrode in contact with a solution of copper sulphate. They amounted to about 10 to 20 millivolts for a solution of about 5-norm. strength and a current density of about 2 milliampères per square centimetre and as a rule they

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 333 (1893).

[2]) Sec. e. g. Sand Phil. Mag. 6th ser. **1**, 47 (1901).

[3]) Trans. Faraday Soc. **1**, 12 (1905).

showed a slight decrease after the current had been flowing for a short time.

The simplest method of expressing results of this kind no doubt consists in considering the electrode to be covered by a badly-conducting film the resistance of which per unit surface is $\frac{\varepsilon}{i}$, ε being the 'irreversible' difference of potential and i the current density. This method of considering the phenomenon as well as the term 'transfer-resistance' were introduced by Gore[1]) who investigated it very fully in the case of electrochemical processes which we should now call 'irreversible'; leaving the question as to the real nature of the phenomenon open.

Since the commencement in 1904 of the present investigation the following results dealing with the same subject have been published by other investigators. Burgess[2]) determined the E. M. F. necessary to force a current of constant strength through a small copper refining tank at various temperatures, and from the results of his experiments concluded that transfer-resistance decreases greatly with rise of temperature. He also employed an auxiliary electrode by means of which he was led to the conclusion that the transfer-resistance is greater at the cathode than at the anode. Franklin and Freudenberger[3]) employed a method similar to the foregoing and calculated the irreversible electrolytic polarisation by subtracting from the voltage of a copper — copper sulphate — copper cell the voltage calculated from its resistance and the current strength, as well as the polarisation observed immediately after stopping the current.

Coffetti and Foerster[4]) determined the deposition-potentials of various metals from their sulphate solutions by a method not very different from one of those employed in the present investigation (Haber's method). If we employ the term transfer-resistance to express their results, we may say that with increasing current-density the transfer-resistance shows a considerable decrease. Coffetti and Foerster state that the curves connecting the deposition-potentials with current density should theoretically be logarithmic in their nature. No theory which would allow the prediction of such a result is however known to the authors of the present paper.

[1]) Proc. Roy. Soc. **38**, 209 (1885), Phil. Mag. 5th ser. **21**, 130, 145, 249.

[2]) Trans. amer. electrochem. Soc. **7**, 51 (1905).

[3]) Ibid. **7**, 33 and **8**, 227 (1905).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2934 (1905).

Apparatus.

Two types of apparatus were used. In the first (fig. 1), Luggin's method of a flexible capillary which has become well known through Haber's researches is employed for the measurement of the cathode potential. The experiments were carried out in a beaker closed by a rubber stopper. On the top of this a large cork was fitted to give rigidity where required. The cathode A is of platinum and is fused into glass (No. 397^{III} of the Jena works) by means of the oxygen blowpipe. The mode of electrical connection by a platinum wire, mercury and copper wire will be clear from the drawing. The total surface of the cathode was calculated to be 2·02 sq. cm. Touching this electrode we have the Luggin's capillary B, forming the end of a glass tube which is in communication with the funnel C by a closed ungreased tap. The mode of holding this tube by a screw connector D, fitted to the end of a glass tube and the method of screwing it up to the electrode by the screw clip E are apparent from the figure. The connecting tube of the auxiliary electrode of a pattern previously described by one of the authors[1]) dips into the funnel C. The stirrer F is made of a glass plate which is cut to fit a frame of glass rod to which it is tied by some platinum wire. Its axis is a glass rod rotating in a

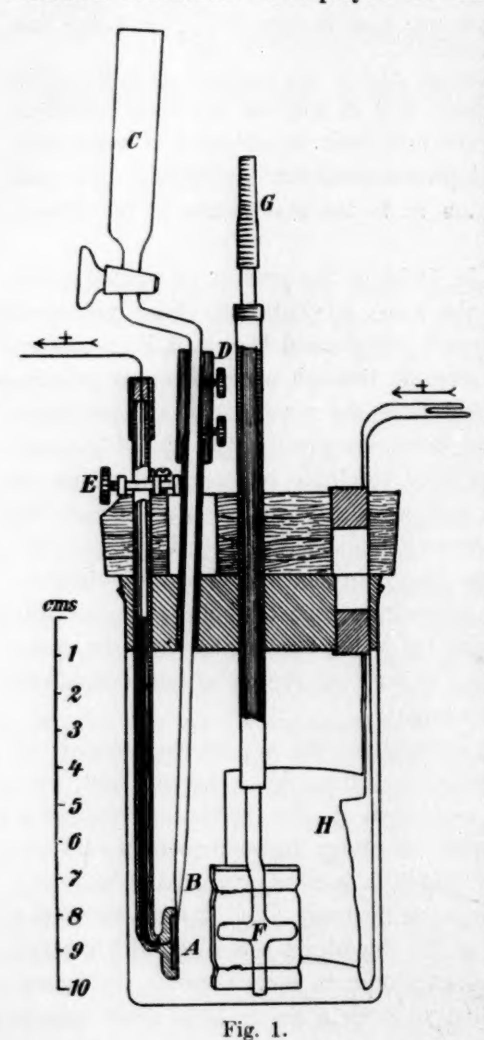


Fig. 1.

[1]) Trans. Chem. Soc. **91**, 379 (1907).

glass tube, connection to the axis of the pulley from which the motion is derived being made by a short piece of rubber tube *G*. The anode *H* is cut from pure electrotype copper (Kahlbaum). A thermometer and two tubes are present that are not shown in the figure. The latter serve to introduce gases and electrolyte into the vessel when desired, and also to keep the anode in position. Special experiments were carried out to determine the efficiency of stirring in this apparatus. The method employed was that due to Nernst and Brunner[1]) in which the thickness of the diffusion layer surrounding the cathode is determined. For this purpose the cathode was platinised and a normal solution of potassium chloride which contained quantities of hydrogen chloride varying between 0·0008 and 0·0048 gram. equivalents per litre was subjected to electrolysis. From a determination of the maximum current which could be maintained on considerably varying the cathode potential the thickness of the diffusion layer was calculated as a result of seven experiments to vary between 6 and 8 μ for the speed of the stirrer usually employed. The back E. M. F. calculated from the depletion corresponding to a layer of this thickness in a normal solution of copper sulphate is quite negligible for most of the current-densities employed. The outer diameter of various capillaries varied between 0·12 and 0·15 mm, and assuming that the potential-difference measured is that between the centre of the capillary and the cathode, the resistance of a layer of electrolyte between these two was calculated in order to be subtracted as a correction from the transfer-resistance of the electrode. It was however found to be negligible. An objection to this apparatus was found to lie in the fact that the current-density was not quite uniform over the surface of the cathode which often led to the formation of trees around the edges when very high current-densities were employed.

To avoid this the second apparatus shown in fig. 2 was constructed. A beaker closed by a double stopper of rubber and cork is likewise made use of. The rotating cathode employed in this case is a copper sphere A. It is fitted to a hollow stem consisting of a copper tube *B* and it has a small hole of slightly under 1 mm diameter forming the continuation of *B*. Through this a glass capillary *C* projects about 1 mm. The latter forms the continuation of the plug funnel *F* which rotates with the cathode and into which the auxiliary electrode dips. When desired, the plug of the funnel could easily be gripped by an arrangement consisting of a piece of thick-walled rubber tube fitted to the

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 52 and 56 (1904).

end of a tap. After pushing the rubber tube over the plug and evacuating the appliance the plug was held quite firmly. The copper tube *B* is insulated from the liquid by a glass tube *D* and both rotate inside a glass guide tube *E*. The tube *B* is screwed into a flange on which the brass tubes *G* and *H* are soldered as shown in the figure. The current passes from *G* into a carbon brush which is soldered on a spring as shown in the figure. Another similar brush (not shown) leads to the potentiometer. In order to ensure good contact some platinum wire is wound round *G* where the brushes rub against it. The mode of clamping the stem of the plug funnel by the screws J. J. will be apparent from the figure. The stem is surrounded by a tube of vulcanised fibre where it is gripped by the screws. The exposed surface of this cathode was calculated to be 9·4 sq. cm. The anode consists of a framework of pure copper wire (Kahlbaum). It also serves to hold three baffle plates of glass, two above and one below the cathode. These hinder the rotation of the liquid as a whole, so that it may circulate as shown by the small arrows, when the cathode is rotating rapidly. The circulation of the liquid can be readily made visible by means of small hydrogen bubbles produced by the electrolysis of dilute sulphuric acid. The efficiency of the stirring follows further from the fact that no hydrogen was generated on the electrode, even when the

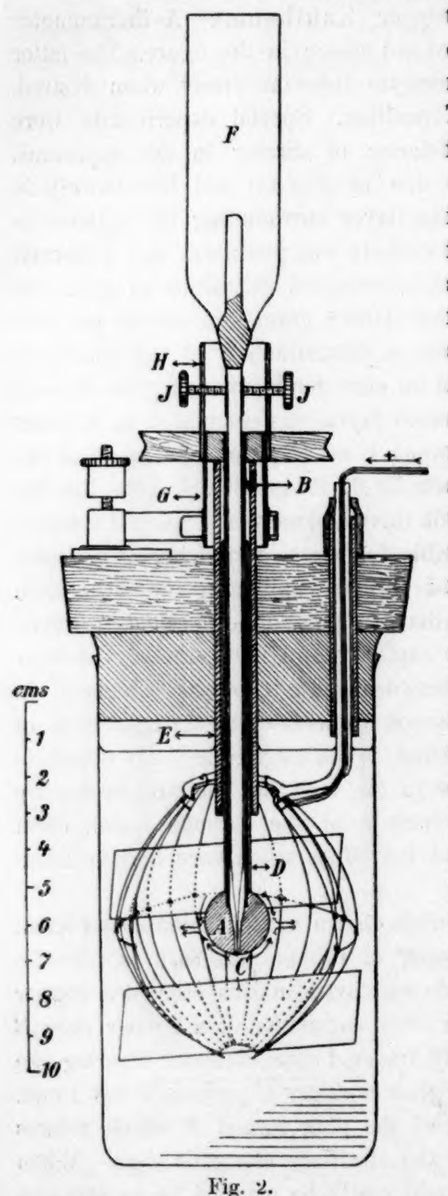


Fig. 2.

high current-density of over 300 milliampères per sq. cm was employed in the electrolysis of a solution of twice normal strength with regard to copper sulphate and fifth normal with regard to sulphuric acid. No special tests according to Nernst and Brunner were made with this apparatus as none of the conclusions drawn from the results would be affected by any small differences of concentration that may have arisen. The velocity of stirring was usually about 500 revolutions per minute. The tip of the capillary was generally about 1 mm distant from the cathode. This distance was determined accurately before each set of experiments by projecting the cathode on a screen and taking the required measurement on the image. The conductivity of the electrolytes experimented with, was also determined and the resistance of a layer of electrolyte between the tip of the capillary and unit surface of the electrode was subtracted as a correction from all transfer-resistances.

Electrical arrangements.

All differences of potential were measured on a potentiometer consisting of a meter slide wire the ends of which were maintained at a difference of 1 volt. A Helmholtz cell, occasionally checked against a Weston cell was the standard employed. The zero instrument was a delicate capillary electrometer of the vertical tube type.

Currents were determined by measuring the resistance that corresponded to a potential-difference of 1 volt, a d'Arsonval galvanometer being the zero instrument. In those experiments in which large currents were used the connections were made so that by throwing over a double mercury switch, the apparatus could be connected with the lighting mains through a lamp resistance, an ammeter in this case serving to measure the current.

Results.

In carrying out the following experiments great care was always taken to thoroughly clean the glass of the apparatus by hot chromic acid solution and the electrodes by strong boiling caustic soda followed by dilute acid. As already explained, results are stated in terms of transfer-resistance. The difference of potential E_1 was measured between the auxiliary electrode and the cathode, during the passage of the current; immediately afterwards the same potential-difference E_0 was read with no current, the transfer-resistance in ohms per sq. cm then was $\frac{s}{i}(E_1 - E_0)$, i being the current strength and s the surface of the electrode. When apparatus Nr. 2 was employed the distance d of the

tip of the capillary from the cathode and the conductivity c of the solution at the temperature of the experiment were determined and the term $\frac{d}{c}$ subtracted as a correction from the value of transfer-resistance given above. The auxiliary electrode was in nearly all cases a $^1/_{10}$-norm. calomel electrode, in some experiments however a $2.N$ sulphuric acid electrode was employed. Variations of the equilibrium-potentials were slight for pure liquids, usually under 5 millivolts. For solutions containing colloids they were somewhat greater. They are described more fully, later (p. 509).

The first solutions experimented with were slightly acid. It was soon found that no very constant results were obtained; the observed voltages varied several millivolts when the same electrolyte was employed and more, when different solutions, apparently made up in the same way, were used. A very large number of experiments was carried out to determine the source of these discrepancies. The anode was separated from the cathode by a pot of porous porcelain, the solutions were shaken with copper to saturate them with cuprous sulphate, the determinations were carried out successively in atmospheres of oxygen, hydrogen and nitrogen, small quantities of oxidising and reducing substances were added to the electrolyte and chlorides were carefully excluded in some determinations by substituting a sulphuric acid for the calomel normal electrode. None of these experiments led to definite results, the probable meaning of the discrepancies was however inferred from the fact that lower values of transfer-resistance were always found for small current-densities immediately after larger currents had been employed than when the small currents had been passing for some time. It was concluded that small quantities of non-conducting impurities were deposited with the copper which may have been present in the solutions in spite of the greatest care employed in their preparation or may perhaps, more especially in neutral solution, have been of the nature of oxides, produced by hydrolysis, which may or may not be reduced later on. With small currents the relative quantity of such impurities would obviously be much greater than with larger ones. Large currents would have the double function firstly, of depositing copper, showing a small resistance on its surface of contact with the liquid and secondly, when they were passed for some time with a vigorously stirred electrolyte, they would purify the solution by hrowing the impurities on the electrode and thus cause a smaller transfer-resistance to be permanently observed for all currents. These

conclusions were fully borne out by later experiments. In order to determine the probable nature of the impurities responsible for these effects, various substances were added to the solutions. Fats and oils with and without ether, alcohol and lastly colloids were tried. Only the last-named were found to have a definite effect. It has been shown by Müller and Bahntje[1]) that substances of this nature are deposited with copper from a copper sulphate solution. The question is discussed later on whether transfer-resistance during metal-deposition must be ascribed solely to the presence of such impurities, or whether a resistance really exists, irrespective of all fortuitous effects which is inherent to the transfer of matter from the ionic to the metallic state.

Table 1 gives values such as are usually obtained for each current-density after it has been in operation for about three minutes.

Table 1.

Solution: Normal ($^1/_2$ molar) $CuSO_4$; decinormal H_2SO_4. Apparatus No. 1, temp. 22°.

Current-density milamps per sq. cm	Transfer-resistance ohms per sq. cm
0·25	49
0·5	33
1	25
2	20
4	17

In table 2 the great lowering of transfer-resistance is shown, caused by the employment of a 'clearing' current. Before each reading 10 milamps per sq. cm was passed through the solution for several minutes; the measurements were taken within three seconds of putting on the working current.

Table 2.

Solution and apparatus as in table 1. Ten milliampères per sq. cm passed before each reading.

milamps / sq. cm	ohm . sq. cm
0·1	15
0·5	14
1·0	11
1·5	9
2	8·5
2·5	8
10	5

These experiments were followed up by others in which a current of 200 milamps per sq. cm was used. During the passage of this

[1]) Z. f. Elektroch. **12**, 317 (1906).

large current a transfer-resistance of only 0·6 ohm per sq. cm was ob served, and on subsequently employing one milamp. per sq. cm a transfer-resistance of only 3 to 4 ohms was obtained which rose in 25 minutes to 7 ohms per sq. cm.

The smallest value of transfer-resistance obtained for a current-density of about 1 milamp. per sq. cm without the previous employment of a large current was 7 ohms per sq. cm. This was found in an experiment with a 2-norm. $CuSO_4$, $^1/_5$-norm. H_2SO_4 solution in apparatus 2. A considerable number of determinations was made with this same solution to see whether on greatly increasing the magnitude and duration of the large clearing current, the transfer-resistance for small current-densities seemed to approach any definite limit. Thus on repeatedly passing currents of a density of 300 milamps. per sq. cm through the solution the transfer-resistance was found to vary between 4·7 and 3·8 ohms per sq. cm for a current-density of 1·06 milamps per sq. cm; later, on employing a clearing current of 100 milamps in a freshly made up solution the variations were between 4·7 and 4 ohms. When we remember that a difference of 1 mm on the slide wire corresponds to about 1 ohm for this current-density and take into consideration the inevitable variations of temperature during these experiments owing to the heating effect of the current, the agreement seems very close. With a current-density of 10·6 milamps per sq. cm transfer-resistances varying from 4·8 to 2·8 ohms were found when a clearing current of 300 milamps per sq. cm was employed, whereas with a freshly made up solution and clearing currents of 100 milamps per sq. cm transfer-resistances varying between 5·2 and 3·7 ohms were obtained. There may thus be said to be at least some evidence that values independent of fortuitous circumstances and only depending on the composition of the solutions and the current-density were being approached. The following table 3 shows average values thus obtained with acid solutions for varying current-densities.

Table 3.

Solution A, 2-norm. $CuSO_4$; $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4. Solution B, 2-norm. $CuSO_4$; $^1/_5$-norm. H_2SO_4. Temperature 15—23°.

Solution	Current-density milamp / sq. cm	Clearing current milamp / sq. cm	Transfer-resistance ohm . sq. cm
A	0·106	300	14
	1·06	„	5·8
	5·3	„	2·4
	10·6	„	1·5

Solution	Current-density milamp / sq. cm	Clearing current milamp / sq. cm	Transfer-resistance ohm . sq. cm
B	0·106 1·06 5·3 10·6	300 „ „ „	12 4·5 3·0 2·8
	0·106 1·06 5·3 10·6	100 „ „ „	8 4·5 4·0 3·7

Neutral solutions.

Experiments were also carried out with neutral solutions of copper sulphate of normal strength. These were made up in the cold by stirring the solvent by means of a motor. A precipitate of basic salt always separated from these solutions after they had been in use for some time. As Coffetti and Foerster employed these same solutions a comparison with their results is possible. In table 4 the values of transfer-resistance calculated from their published numbers are tabulated along with some values obtained by the present authors.

Table 4.

Norm. $CuSO_4$. A. Coffetti and Foerster. B. Sand and Black, apparatus 1. C. Sand and Black, apparatus 2. D. Clearing current of 50 milamps per sq. cm.

sq.	Current-density milamp / sq. cm	Transfer-resistance ohm . sq. cm	Temperature
A	0·045 0·227 0·45 0·91 2·27 4·55 9·1	115 44 40 37 18 12 8	20°
B	0·25 0·5 1·0	94 52 29	20°
C	1·06 5·3 10·6	27·7 7·0 4·3	18°
D	1·06 5·3 10·6	17·3 6·1 3·7	18°

Under D the effect of a clearing current of 50 milamps per sq. cm for one minute before each experiment in apparatus 2 is shown.

With a clearing current of 400 milamps per sq. cm. in apparatus 1 the transfer-resistance for a current-density of 5·3 milamps per sq. cm went down to 3·2 to 1·4 ohms per sq. cm according to the duration of the clearing current. In determining transfer-resistances with clearing currents it was noticed that after the working currents were put on, a decrease of potential amounting to several millivolts first took place which was followed in about two minutes by a slow increase. The former effect is due to the fact that the cathode had become slightly polarised by the passage of the large current (see later), the dissipation of this polarisation causing the decrease; the subsequent increase is the normal effect always observed to a greater or smaller extent as the cathode again becomes covered with the metal put on by the small current. The difference of potential from which the transfer-resistance is calculated, is, as already explained, that between the potential during the passage of a current and the equilibrium-potential determined immediately afterwards.

Effect of temperature.

The influence of rise of temperature on transfer-resistance is very great and in an acid solution without the use of any clearing current its value falls to zero within the limits of the errors of measurement at about 90°. The results for a current of density 1·06 milamp per sq. cm are contained in table 5.

In neutral solution the effect is not nearly so marked, but the results are here greatly obscured by the hydrolysis of the salt.

Effect of colloids.

The influence of the addition of small quantities of colloids on transfer-resistance is very great. This effect depends not only on the

Table 5.

Solution 2-norm. $CuSO_4$; $^1/_5$-norm. H_2SO_4. Current-density 1·06 milamp per sq. cm. Apparatus 2.

Temperature	Transfer-resistance ohm . sq. cm
19°	11
44	5·8
62	1·1
84	0·73
90	0·12

quantity of colloid added and on the current strength, but also to a very great extent on the intensity of stirring. As the phenomenon is doubtless closely connected with the precipitation of the colloid with the metal on the cathode it is easy to see that it must be promoted very much by vigorous stirring of the electrolyte which aids the exceedingly slow process of diffusion in bringing new substance to the electrode. In one experiment with the solution of table 1 in apparatus 1 and with a current-density of 1 milamp per sq. cm a transfer-resistance of 15 ohms per sq. cm was observed, but on adding a quantity of gelatine corresponding to 20 centigrams per litre of solution this resistance rose to 130 ohms per sq. cm. In apparatus 2 in which the stirring is less vigorous the same amount of gelatine produced a much smaller rise. For a current-density of 10·6 milamps per sq. cm the following values were found: With a clearing current in the pure solution 2·8 ohms per sq. cm; without a clearing current 3·5 ohms per sq. cm and with the addition of gelatine after the passage of the current for three minutes 13 ohms per sq. cm. After this a current-density of 1·06 milamp per sq. cm produced a transfer-resistance of 78 ohms. In another experiment in apparatus 1 a quantity of milk (caseïn) was added corresponding to about 1 cc per 100 cc solution. Hereupon the transfer-resistance for a current-density of 1 milamp per sq. cm which had been 7 ohms per sq. cm with the use of a clearing current and about 20 ohms without a clearing current rose to a maximum of about 150 ohms per sq. cm. Most other colloids such as gum acacia, gum tragacanth etc. behave in a similar manner. An addition of sodium silicate to an acid solution of copper sulphate however produced no effect. This result is important as it shows that the glass of the vessel in which electrolysis is taking place cannot be made responsible for transfer-resistance.

In the presence of colloids transfer-resistance also decreases greatly with the size of the current. Thus in the gelatine solution and with a current density of 10·6 milamps per sq. cm the transfer-resistance fell from 13 to 7 ohms after the passage of a clearing current of 300 milamps per sq. cm. It however rose to its former value of 13 ohms in three minutes.

The transfer-resistance brought about by colloids is also very much reduced by rise of temperature. Thus in the gelatine solution for a current-density of 10·6 milamps per sq. cm we have 13 ohms per sq. cm at 18°, 6·9 ohms per sq. cm at 55° and 1·3 ohm per sq. cm at 90°. The last named value was not altered appreciably by adding

to the solution other colloids such as caseïn, gum acacia etc. This result is very important for the practice of electrolytic metal-separation by graded potential expecially for purposes of analysis. Colloidal impurities in minute quantities may in many cases find their way into the electrolyte and might very well make it impossible to effect the complete precipitation of a metal at ordinary temperatures unless the cathode potential were raised about 0·1 volt above its ordinary value. At higher temperatures however any difficulties of this nature will disappear altogether.

The transfer-resistance which has been intentionally increased by the addition of colloids is thus, in its relation to large currents and temperature entirely similar to the transfer-resistance ordinarily found in electrolytes. The peculiar polarisation phenomena discussed later on, may however perhaps distinguish it from any effect inherent in the transference of matter from its state as a solute to its state as metal. This may probably be of importance in the consideration of the deposition of metals such as copper and zinc from their cyanide solutions. For these solutions exceedingly high values of transfer-resistance have been found by Spitzer[1]) at ordinary temperatures and much lower ones by Foerster and his students[2]) at higher temperatures. These investigators ascribe the phenomena to resistances which hinder the reactions themselves. They may very well, however, have been brought about in part at least by substances of a colloidal nature which were precipitated with the metals from their solutions. This seems the more probable when we remember the great tendency to high results which metals show when precipitated for purposes of analysis from complex electrolytes. A search for polarisation phenomena might perhaps throw more light on these matters.

Solutions of other metals.

Results similar to those obtained in a copper solution were found for solutions of zinc sulphate and bismuth nitrate. In a normal solution of zinc sulphate in apparatus 1 with a platinum anode a transfer-resistance of about 20 ohms per sq. cm which increased very considerably during the passage of the current was found for a density of 1 milamp per sq. cm. During the passage of 125 milamps per sq. cm the transfer-resistance was only 0·6 ohm per sq. cm; immediately

[1]) Z. f. Elektroch. **11,** 362 (1905).

[2]) Z. f. Elektroch. **13,** 561 (1907). See also Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie **64,** 562 (1908).

after this it was 2 ohms per sq. cm for a current-density of 1 milamp per sq. cm and then slowly increased. This increase was greatly accelerated by the addition of a small quantity of milk. In acid solutions of zinc sulphate and also in the solutions of bismuth nitrate which were strongly acid, to hinder hydrolysis, much lower values of transfer-resistance were found.

Polarisation effects.

The fact that the equilibrium potential of a metal in contact with solutions of its salts is affected appreciably by the previous treatment of this metal has been known for some time. In the course of the present investigation it was found that in the case of a copper electrode which has stood for some time in a solution of its sulphate the potential is invariably altered by several millivolts by stirring the solution and as a rule goes back to its original value when the stirrer is stopped, the metal being more noble during the action of the stirrer than when the latter is at rest. A similar phenomenon was also observed for zinc. An explanation was at first sought in the removal of a layer of oxide by the stirring. This should however affect the potential in the opposite direction and should be a permanent effect. It can also be shown readily that any slight increase of pressure against the electrodes which might be brought about by the motion of the electrolyte would be utterly inadequate to explain the differences observed. The most probable explanation seems to be, that during the motion of the electrolyte, perhaps under the action of dissolved oxygen, the electrode becomes temporarily covered with a thin layer of slightly passive metal. It has been shown by Le Blanc[1]) that copper becomes more noble by about 13 millivolts by chilling it in alcohol from a red heat, W. J. Müller[2]) has shown that zinc may become passive under certain conditions and E. Müller[3]) has made similar observations for copper.

In solutions of copper sulphate which contained colloids very interesting polarisation phenomena were observed on stopping currents that had been passing for some time and these same phenomena sometimes showed, though very much less plainly, in solutions to which there had been no intentional addition of such substances. On stopping a current of about 1 milamp per sq. cm the electrode usually showed a

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 706 (1905).
[2]) Z. f. Elektroch. **11**, 755 (1905).
[3]) Z. f. Elektroch. **13**, 133 (1907).

polarisation of 20 millivolts or more. This polarisation gradually disappeared — apparently more rapidly when the stirrer was stopped than when it was running. A very curious effect was observed in apparatus 1. If the stirrer was stopped at the same time as the current and a few minutes were allowed for the polarisation of the electrode to go down, then on starting the stirrer once more part of the original polarisation was again attained. The probable explanation of these curious phenomena is that the metal is deposited interwoven with a net work of very badly-conducting colloidal material of extraordinary thinness and thus behaves as a battery of leaking condensers of extremely high capacity. On starting the stirrer thin layers of non-conducting material are loosened and thus new particles of charged metal are brought into the electrical circuit and raise its potential. Exceedingly vigorous stirring is obviously requisite for this purpose and this explains that the phenomenon can only be observed in apparatus 1.

Summary.

The phenomenon of transfer-resistance during metal-deposition has been investigated. It has been found to be a very variable quantity depending not only on the current-strength, but also on the previous treatment of the cathode. In particular, it has been found possible to decrease it very greatly by passing large currents through the electrolyte. There seems to be some indication that definite limits are attained for each current-density when large clearing currents are passed through the electrolyte for long periods.

Transfer-resistance can be increased very greatly by the addition of colloidal substances.

Rise of temperature always decreases transfer-resistance greatly, both in pure solutions and in those to which colloids have been added.

The equilibrium potential of the metals copper and zinc has been found to be affected by stirring the electrolyte, the metal becoming more noble during the action of the stirrer.

Curious polarisation phenomena have been observed in solutions to which colloids have been added.

Part of the expense of the foregoing investigation was met by means of a grant from the Government Grant Committee of the Royal Society for which the authors express their indebtedness.

University College, Nottingham,
February 1909.

Studies on hydrolytic decomposition and neutral salt action.

By

George Senter.

It is a well known fact that the activity of weak acids is diminished by the addition of the corresponding salts, and it is one of the many triumphs of the electrolytic dissociation theory to have afforded a satisfactory quantitative representation of this phenomenon. According to the theory, the activity of strong acids should also be diminished, though to a much smaller extent, by the addition of the corresponding salts, whereas as a matter of fact the addition of neutral salts accelerates many reactions in which acids play an active part. So far, no thoroughly satisfactory explanation of these observations has been suggested. It was with the object of throwing further light on the accelerating influence of neutral salts that the experiments described in the present communication were undertaken.

The phenomenon of neutral salt action has been investigated more particularly by Loewenthal and Lenssen[1]), Spohr[2]), Trey[3]), Arrhenius[4]), Euler[5]) and, within the last year or two by H. E. Armstrong and his co-workers[6]). The action which has been most fully investigated is the influence of neutral salts on the rate of hydrolysis of cane sugar in the presence of acids. The more important results are as follows.

1. The effect of equivalent amounts of salts on the activity of the corresponding strong acids is not the same, thus alkali nitrates have a smaller accelerating effect on the activity of nitric acid and alkali bromides a greater accelerating effect on the activity of nitric acid, than chlorides have on the activity of hydrochloric acid.

2. Equivalent amounts of the chlorides of the alkalis and alkaline

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **85**, 321, 401 (1862).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **33**, 272 (1886).
[3]) Ibid. **34**, 353 (1886).
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 226 (1889); **31**, 197 (1899).
[5]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 348 (1900).
[6]) Proc. Roy. Soc. **79A**, 564 (1907).

earths accelerate the hydrolysis of cane sugar in the presence of hydrochloric acid to about the same extent.

3. The neutral salt effect is relatively greater the more dilute the acid, but is nearly independent of the concentration of the sugar.

4. The effect diminishes only very slightly as the temperature rises.

According to Trey and Arrhenius, neutral salts retard the saponification of esters by alkalis.

My own experiments deal with the rate of displacement of the halogens in chloro- and bromoacetic acid and their sodium salts under the influence of water and of alkali, and the effect of certain sodium salts on the reaction velocities. For the sake of comparison, the hydrolysis of glycerol chlorohydrin, $CH_2OH.CHOH.CH_2Cl$, by water and by alkali has also been investigated.

The experimental methods used and the order of accuracy of the results have already been described in the first paper[1]). As most of the reactions have had to be followed at high temperatures, the reacting substances, in sealed Jenaglass tubes, were heated for definite periods, then rapidly cooled, which practically stopped the action, and the contents titrated. In obtaining the results described in the first paper, the acid solutions were titrated with ammonia, litmus being used as indicator, but in the later experiments, described in the present paper, the solutions were titrated with $N/10$ barium hydroxide, with phenolphthalein as indicator. The alkaline solutions were titrated with dilute sulphuric acid and phenolphthalein.

As the reaction between α-chlorohydrin and sodium hydroxide is very rapid at the ordinary temperature a slight modification of the above method was employed; a measured portion of the solution was run into dilute hydrochloric acid, which at once stopped the action, and the excess of acid was titrated with ammonia and litmus.

At least three independent measurements were made for each reaction, and the results were in excellent agreement. In order to economise space, only the mean of each series of experiments is quoted. The results obtained in the first part of the investigation (loc. cit.) are given for comparison.

Rate of hydrolytic decomposition of chloroacetic and bromoacetic acids in aqueous solution.

The reactions represented by the equation:

$$CH_2XCOOH + H_2O = CH_2OHCOOH + HX,$$

[1]) Trans. Chem. Soc. **91,** 460 (1907). References to the work of previous observers on this subject are given there.

($X = Cl$ and Br) are unimolecular through a wide range of dilution ($N/2 - N/16$), are only slightly retarded by addition of the corresponding halogen acids, and are scarcely affected by the addition of sodium chloride or sodium nitrate. The values of $k = 1/t \log_e a/(a-x)$ (where a represents the initial concentrations of the respective acids and t the time in minutes) are as follows.

Table 1.

Reaction	Value of k at 102°
$CH_2ClCOOH + H_2O$ ($N/8$ solution)	0·00048
„ „ „ $+ N/4$ HCl	0·00040
„ „ „ $+ m/4$ $NaCl$	0·00048
$CH_2BrCOOH + H_2O$ ($N/5$ solution)	0·0062
„ „ „ $+ N/4$ HBr	0·0057
„ „ „ $+ m/1$ $NaBr$	0·0060

Rate of hydrolytic decomposition of sodium chloro- and bromoacetates in aqueous solution.

The reactions represented by the equation:

$$CH_2XCOONa + H_2O = CH_2OHCOOH + NaX,$$

($X = Cl$ and Br) are strictly unimolecular in dilute (less than $m/20$) solution, but in more concentrated solutions the constants increase rapidly with the concentration. The rate of reaction is slightly retarded by the addition of neutral sodium salts. These statements are illustrated by the results quoted in Table 2. The constants are calculated for a reaction of the first order, and t represents the time in minutes.

Table 2.

Reaction	Value of k at 102°
$CH_2ClCOONa + H_2O$ $m/20$	0·00166
„ „ $m/10$	0·00170
„ „ $m/5$	0·00189
„ „ $m/2$	0·00240
„ „ $m/10 + m.NaCl$	0·00103
„ „ „ $+ m.NaNO_3$	0·00172
$CH_2BrCOONa + H_2O$ $m/10$	0·020
„ „ $m/5$	0·023
„ „ $m/10 + NaBr$	0·017
„ „ „ $+ NaNO_3$	0·019

Rate of hydrolytic decomposition (saponification) of sodium chloro- and bromoacetates by sodium hydroxide.

The reactions represented by the equation:

$$CH_2XCOONa + NaOH = CH_2OHCOONa + NaX$$

($X = Cl$ or Br) are strictly bimolecular in dilute (less than $m/20$) solution, but the „constants" increase with the concentration in stronger solutions. The rate of reaction is increased, and to about the same extent (50%) by the addition of sufficient neutral sodium salt to make the solution molar with regard to the latter. These statements are illustrated by the results quoted in table 3, in which the constants are calculated from the equation for a reaction of the second order,

$$k = \frac{1}{t\,C_0} \cdot \frac{C_t}{(C_0 - C_t)}$$

the time being measured in minutes and the concentrations referred to a $m/10$ solution as unit.

Table 3.

Reaction	Value of k at 70·4°
$CH_2ClCOONa + NaOH$ $m/10$	0·00089
„ „ „ $+ m.NaCl$	0·00138
„ „ „ $+ m.NaNO_3$	0·00138
„ „ „ $+ m.NaClO_3$	0·00138
„ „ „ $+ m/2\ Na_2SO_4$	0·00138
„ „ „ $+ m.CH_3COONa$	0·00145
„ „ „ $+ m.HCOONa$	0·00294
$CH_2BrCOONa + NaOH$ $m/10$	0·0314
„ „ „ $+ m.NaNO_3$	0·0480
„ „ „ $+ m.NaBr$	0·0480
„ „ „ $+ m.NaClO_3$	0·0480
„ „ „ $+ m.HCOONa$	0·0879

In order to show more clearly the accelerating influence of 1 mol of each of the neutral salts on the reactions, the above results are represented in the accompanying table, in which the speed of the reaction in the absence of neutral salt is taken as unity.

Sodium chloroacetate and hydroxide at 70·4°.

Neutral salt	None	$NaNO_3$	$NaCl$	$NaClO_3$	$^1/_2 Na_2SO_4$	CH_3COONa	$HCOONa$
Ratio of velocities	1·0	1·55	1·55	1·55	1·55	1·58	3·3

Sodium bromoacetate and hydroxide at 70·4°.

Neutral salt	None	$NaNO_3$	$NaBr$	$NaClO_3$	$HCOONa$
Ratio of velocities	1·0	1·53	1·53	1·53	2·8

In order to compare the above results with a case of displacement of chlorine by hydroxyl where the group nearest the halogen alkyl group is an alcoholic group, the rate of hydrolysis of glycerol chlorohydrin by water and by alkali has been investigated. In the presence of water alone, the reaction is represented by the equation:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2Cl + H_2O = CH_2OH.CHOH.CH_2OH + HCl$$

and is so slow that the measurements had to be made at 101°. The

value of k at 101° is 0·00010, and the reaction is only very slightly retarded by the addition of hydrochloric acid.

On the other hand, the reaction between glycerol chlorohydrin and sodium hydroxide is so rapid that the measurements had to be made in very dilute solution at 0°. Neutral salts have practically no effect on the rate of saponification in this case. The more important results are given in the accompanying table, the value of $k = \frac{1}{tC_0} \cdot \frac{C_t}{(C_0 - C_t)}$ being referred to a $^1/_{10}$ molar solution as unit.

Table 4.

Reaction	Value of k at 0°
$CH_2OHCHOHCH_2Cl + NaOH$ $m/40$	0·052
" " " $+ m/4$ $NaNO_3$	0·052
" " " $+ m/8$ Na_2SO_4	0·054

Effect of temperature on the rates of reaction.

In order to determine the temperature coefficients of the reactions as accurately as possible, two thermostats at different temperatures were arranged side by side, and measurements were made simultaneously with different portions of the same solution. The results are given in the accompanying table, the second column contains the velocity constants of the reactions at two temperatures, and in the third column is given the average temperature quotient for 10°, between the temperatures of observation.

Table 5.

Reaction.	Values of k.	Temp. Quot. for 10°.
$CH_2ClCOOH + H_2O$	$k_{70·4°} = 0·000050$; $k_{102°} = 0·00098$	2·6
$CH_2ClCOONa + H_2O$	$k_{70·4°} = 0·000042$; $k_{102°} = 0·00170$	3·2
$CH_2ClCOONa + NaOH$	$k_{70·4°} = 0·00089$; $k_{102°} = 0·015$	2·5
$CH_2BrCOOH + H_2O$	$k_{70·4°} = 0·00041$; $k_{102°} = 0·0062$	2·4
$CH_2BrCOONa + H_2O$	$k_{70·4°} = 0·0008$; $k_{102°} = 0·020$	2·9
$CH_2BrCOONa + NaOH$	$k_{50°} = 0·0042$; $k_{70·4°} = 0·0314$	2·75

The rate of reaction between sodium bromoacetate and sodium hydroxide is relatively so rapid that it was necessary to determine the temperature quotient at a lower temperature than for the other reactions.

Effect of temperature on neutral salt action.

Careful measurements were made at 55° and 102° in order to determine how the effect of neutral salts varies with the temperature. The particular reaction investigated was the action of sodium nitrate on the rate of saponification of sodium chloroacetate by sodium hydroxide. The mean of a number of experiments is as follows.

Table 6.

Reaction.		Value of k.
$CH_2ClCOONa + NaOH$	at 55°	0·00021
„ „	$+$ m. $NaNO_3$ at 55°	0·00033
„ „	at 102°	0·015
	$+$ m. $NaNO_3$ at 102°	0·023

From this results it is clear that the rate of reaction is increased by molar $NaNO_3$ to the extent of 56% at 55° and 52% at 102°, the difference being scarcely more than the possible experimental error.

Discussion of results[1].

The probable mechanism of the reactions in which the chloroacetates are concerned has been discussed in the preceding paper (loc. cit.) and the conclusions do not appear to require modification in the light of the further data now available. From the facts that the reaction between chloroacetic acid and water is proportional to the total concentration of the acid over a wide range of dilution, and that the speed of the reaction is only slightly affected by the addition of hydrochloric acid, the conclusion has been drawn that what is measured in this case is the rate of reaction between unionized water and the unionized acid.

The relations in the case of the sodium salt and water are not so simple. It is probable that unionized water is again the active hydrolytic agent[2], but the experimental results appear to indicate that both the chloroacetate ion and the unionized sodium salt undergo change under ordinary conditions, the unionized salt being most reactive. In the case of the saponification of the chloroacetate by sodium hydroxide, reasons have been given for the assumption that OH'-ions are the active agents, but, in striking contrast to the saponification of esters, OH'-ions are not much more active than ordinary water.

Exactly the same considerations apply to the reactions in which bromacetates are concerned.

The action of neutral salts.

The results described in the present paper are in some respects quite different from any that have previously been observed in this branch of investigation. As already mentioned, neutral salts diminish the velocity of saponification of ordinary esters, but in the apparently closely analogous reaction described here they exercise an accelerating effect very like that observed in hydrolytic actions influenced by acids. Further, the above results represent an advance in as much as it has been found

[1]) Compare Trans. Chem. Soc. 95 (1909).

[2]) Later results render it probable that the ion and the salt undergo the primary change in this case, the action of the water being secondary. (Trans. Chem. Soc. 95 [1908]).

possible for the first time to distinguish between the action of neutral salts on the solvent, on the catalyst, and on the reacting substances. In observations on the hydrolysis of cane sugar, for instance, the neutral salt may affect the catalyst (in this case $H^\cdot$-ions) or the sugar. In the present experiments, however, it has been shown that neutral salts retard the action of water on sodium chloroacetate. It follows that the observed acceleration in the presence of alkali cannot be accounted for as being due to an increase in the activity of the chloroacetate, and it appears at first sight probable that it is the OH'-ions which are rendered more active. In this connection it has, however, to be remembered that neutral salts are practically without effect on the rate of saponification of α-chlorohydrin by alkalis.

The bearing of the above considerations on the mechanism of neutral salt action will be clearer if the more important suggestions on the subject are briefly considered. There would appear to be at least two plausible suggestions[1]), which refer in particular to the hydrolysis of cane sugar and esters.

1. The salts may increase the activity of the water, either by increasing its degree of dissociation (Euler, loc. cit.) or in some undefined way by increasing the activity of unionized water (Stieglitz).

2. The salts may influence the substance which is being split up (sugar, ester etc.) perhaps by increasing the dissociating power of the medium (Arrhenius, Euler).

Euler's suggestion that salts may increase the ionization of the water appears improbable for several reasons. To mention only one, it is well known that there is good agreement between the observed and calculated values of hydrolysis in solutions of electrolytes, based on the assumption that the ionic product $[H^\cdot][OH']$ deduced by Kohlrausch from conductivity measurements, has the same value in solutions of very varying composition; in fact the quantitative treatment of hydrolysis is based on this assumption. The suggestion that neutral salts increase the activity of unionized water appears incompatible with the results described above. For example they ought to accelerate the action of water on chloroacetic acid, whereas they are practically without influence. It may be accepted that the solvent is modified considerably in the presence of salts, but there is no evidence that it is modified in the direction of increased hydrolytic activity.

---

[1]) It has already been shown in my first paper on this subject [Trans. Chem. Soc. **91**, 460 (1903)] that the „explanation" of neutral salt action based on hydration of the neutral salt is untenable.

There appears to be most to be said in favour of the alternative view, that it is mainly the reacting substances which are affected by neutral salts, and this view is best in accord with the results described in the present paper. It is by no means clear, however, how the effect is exerted. The view of Arrhenius appears to be that the salts increase the dissociating power of the solvent, so that the reacting substances are more highly ionized, their „active mass" and therefore their chemical activity being increased. This suggestion accounts very well for the increasing activity of weak acids, such as acetic acid and carbonic acid, in salt solutions, but is not very helpful in such a case as the hydrolysis of cane sugar. Arrhenius[1]) states that in this case the osmotic pressure of the cane sugar is increased; whether this means the osmotic pressure of the cane sugar as a whole, or that of the „active part" the ions, is not quite clear, but the latter view is the more probable. It is obvious that it is very difficult to subject a suggestion of this sort to experimental proof.

It is improbable that the phenomena classed under the term, neutral salt action, are due to any one cause exclusively, but it may perhaps be suggested that they are, at least in part, due to the influence of one or other of the ions in modifying, according to the laws of chemical equilibrium, the concentration of the intermediate products which determine the velocity of the particular reaction. In favour of this view, we have the fact that the effect is often independent of the nature of the ion combined with the common ion, for example the effect on the saponification of sodium chloroacetate depends only on the sodium and is independent of the nature of the acid[2]) (p. 514). Further, if the neutral salt has no ion in common with the intermediate compound or compounds or if there are no intermediate compounds, the neutral salt would not be likely to have much effect. This is the case, for example, in the hydrolysis of chloroacetic acid by water, and from the fact that sodium salts have little action on the saponification of α chlorohydrin it may be suggested that the rate of the reaction is determined by the formation of an intermediate compound on the concentration of which sodium ions have no influence.

It is hoped to develope this suggestion in a subsequent paper, when further data are available.

---

[1]) Electrochemistry. English edition p. 109.

[2]) Formates constitute an exception to this rule (cf. Table 3, p. 514).

St. Mary's Hospital, London W., End of September, 1908.

Über den Dampfdruck der gesättigten Lösungen.

Von

Alexander Speranski.

Das Ziel, welches ich vorhatte, als ich diese Arbeit begonnen habe, war dieses: die Tatsachen für experimentelle Kontrolle der von Kirchhoff abgeleiteten Formel $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}$ zu bekommen, welche Formel q — die Bildungswärme aus dem Dampf und fester Substanz der gesättigten Lösung und die Veränderung des Dampfdruckes (p) dieser Lösung mit der Veränderung der Temperatur T zusammenbindet.

Ausserdem wollte ich die gefundenen Dampfdrucke für die Berechnung der Grösse des osmotischen Druckes der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen benutzen und versuchen den Zusammenhang zwischen diesen Grössen und der Temperatur zu bestimmen.

In kurzer Zeit kehre ich zu diesen beiden Fragen zurück; in der vorliegenden Mitteilung will ich über die empirischen Formeln, welche den Dampfdruck der gesättigten Lösungen erstens mit der Temperatur und zweitens mit der Konzentration verbinden, berichten.

Die Bestimmung des Dampfdruckes der gesättigten Lösungen für ziemlich verschiedene Temperaturen war von Roozeboom für $CaCl_2 6 H_2O$ ausgeführt worden. Für die Messung des Druckes benutzte er den Tensimeter Bremer-Froweins, und zwar mit α-Bromnaphtalin als Manometers Flüssigkeit. Ich änderte diese von Roozeboom angewandte Untersuchungsmethode erstens dadurch, dass ich in eine von den Kugeln des Tensimeters reines Wasser statt Schwefelsäure eingoss. Das gibt die Möglichkeit, da wir den Dampfdruck des Wassers aus den Tabellen kennen, den Dampfdruck zu bestimmen von solchen gesättigten Lösungen, welche so grossen Dampfdruck haben, dass dieser Druck mit dem Drucke der α-Bromnaphtalinsäule bei der Länge des Manometers von 30 cm gar nicht möglich ist auszugleichen.

Die zweite Abänderung bestand darin, dass der Tensimeter fortwährend im Thermostat lange geschüttelt wurde. Der Zweck solches Durchschüttelns war erstens die Erreichung möglichst schneller Sättigung

der Lösung mit der festen Substanz und zweitens die Beseitigung oder die Verminderung des Fehlers, welcher mit der statischen Methode der Bestimmung des Druckes verknüpft ist und darin besteht, dass der Dampf nur mit der obern Schicht der Lösung im Gleichgewicht steht, die andre Konzentration haben kann, als unten liegende Schichten.

Die Bestimmung war so ausgeführt. In einen zuerst mit Chromsäure ausgewaschenen und getrockneten Tensimeter wurde die siedende konzentrierte Lösung der zu untersuchenden Substanz, das Wasser und Bromnaphtalin, eingeführt. Die Lösung war so konzentriert, dass sie sich bei der Abkühlung kristallisierte. Darauf wurde der Tensimeter nach üblicher Weise[1]) luftleer gemacht und zugeschmolzen. Das Auspumpen war mit Hilfe der Quecksilberpumpe ausgeführt. Zwischen dem Tensimeter und der Pumpe befand sich ein Gefäss mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Liegen des Tensimeters während einiger Stunden in horizontaler Lage, stellte ich ihn in einen mit zwei Glaswänden versehenen Wasserthermostat, der 60 cm hoch und 25.25 cm breit war. Der Tensimeter wurde in senkrechter Lage aufgehängt und mit Hilfe des Hebels in horizontaler Richtung hin und her bewegt. Der Hebel wurde mittels eines dicken mit der Kurbel des Heinrici-Luftmotors verbundenen Drahtes und eines als Sprungfeder dienenden Kautschukrohres in Bewegung gebracht.

Die Messung des Bromnaphtalinhöhestandes im Manometer wurde mit Hilfe einer in mm geteilter Glasskala gemacht. Die Berechnung des spez. Gew. des Bromnaphtalin bei verschiedener Temperatur führte ich nach der Formel von Mendelejew $d_t = d_0(1 - kt)$ aus. Die Temperatur des Thermostaten habe ich bis 46° mittels eines in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometers gemessen. Für die höhere Temperatur gebrauchte man ein in $^1/_5{}^0$ geteiltes Thermometer. Die hundertsten Teile wurden nach Augenmass geschätzt. Die in den Tabellen angeführten Temperaturen sind die Durchschnittszahlen einiger Messungen. Der Hauptfehler bei diesen Bestimmungen bestand, meiner Meinung nach, im Wanken der Temperatur, welche von dem Anhalten des Thermostatenrührers vor der Messung des Bromnaphtalinhöhestandes verursacht wurden. Dieser Fehler fällt besonders stark bei hohen Temperaturen auf: die Differenz der Messungen bei diesen Temperaturen erreicht 4 mm des Bromnaphtalin. Auch die Trübung des Bromnaphtalin, in dem mit dem Gefäss mit reinem Wasser verbundenen Teile des Manometers wirkt störend. Um diesen Fehler zu vermindern und die Bildung der Wassertropfen auf der Oberfläche des Bromnaphtalin zu vermeiden, kühlte ich am Ende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 5 (1887).

der Bestimmung, nach Herausnehmen des Tensimeters aus dem Thermostaten die Kugeln des Tensimeters mit Eis, den Manometer aber erwärmte ich mit dem Brenner. Jede Bestimmung dauerte von 3 (bei hohen Temperaturen) bis 7 Stunden (bei niedrigen). Für Berechnung des Dampfdruckes der Lösung musste ich den Dampfdruck des reinen Wassers kennen. Die entsprechenden Zahlen entnahm ich für Temperaturen bis 35° aus den Tabellen im „Chemiker Kalender“ und für Temperaturen höher als 35° aus den Tabellen Landolt (letzte Auflage). In der Tabelle 1 führe ich alle für die Berechnung dienende Zahlen an, in den übrigen Tabellen der Kürze wegen die Hauptzahlen der Dampfdrucke der Lösungen in mm der Quecksilbersäule.

Zur Kontrolle der Formel von Kirchhoff war es notwendig eine Interpolationsformel zu finden, welche den Dampfdruck mit der Temperatur verband. Darum versuchte ich die Formel von Bertrand $P = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$ anzuwenden, wo P = der Dampfdruck der Flüssigkeit, T = die absolute Temperatur und k, λ, n = Konstanten bedeuten. Für Wasser hatte Bertrand $n = 50$ angenommen. Ich nahm diese letzte Formel an und habe gefunden, dass sie den Dampfdruck der gesättigten Lösungen ganz genügend ausdrückt. Grösstenteils habe ich k und λ aus zwei Versuchen berechnet, zuweilen aber nahm ich für k und λ die Durchschnittszahlen aus einigen Paaren der Versuche. Die nach der Formel berechneten Zahlen des Dampfdruckes stehen in den Tabellen unter p'.

Tabelle 1. $NaNO_3$.

H = die beobachtete Höhe der Säule des Bromnaphtalin in mm, h = der Druck dieser Säule in mm des Quecksilbers bei 0°, P = der Dampfdruck des reinen Wassers bei Temperatur t°, p = der gefundene Dampfdruck der Lösung (gleich $P-h$), p' = der berechnete Dampfdruck der Lösung. Das angewandte α-Bromnaphtalin hatte bei 0° die Dichte $d_0 = 1{\cdot}5004$. k = der Ausdehnungsmodel nach der Formel von Mendelejew war gleich 0·000651. $\varkappa$ und λ = Konstanten der Bertrandschen Formel, welche aus den Zahlen des Druckes für 23·8° und 37·8° berechnet waren: $\log k = 7{\cdot}5172$. $\lambda = 74{\cdot}8$.

t	H	h	P	p	p'
23·8°	52·0	5·65	21·921	16·27	—
25·8	58·5	6·348	24·697	18·35	18·23
27·8	68·0	7·369	27·778	20·41	20·36
29·8	78·7	8·517	31·190	22·67	22·68
31·8	89·8	9·705	34·959	25·25	25·30
34·8	109·3	11·790	41·364	29·57	29·63
35·8	117·3	12·644	43·706	31·06	31·20
36·8	124·2	13·378	46·188	32·81	32·86
37·8	131·8	14·188	48·758	34·57	—

Tabelle 2. *NaCl.*

Die Versuche waren in zwei Tensimetern ausgeführt. k und λ der Bertrandschen Formel waren aus den Zahlen des Druckes bei 27·48 und 45·32°, welche bei den Versuchen mit dem ersten Apparat beobachtet waren, berechnet. Die Bedeutung p und p' ist dieselbe wie in der Tabelle 1.

Apparat 1.

t	p	p'
23·88°	16·79	16·75
27·48	20·72	—
31·1	25·43	24·54
34·4	30·61	30·73
37·2	35·77	35·87
40·32	42·29	42·38
42·25	46·79	46·88
45·32	54·92	—

Apparat 2.

t	p	p'
24·15°	17·02	17·01
27·48	20·72	—
37·2	35·72	35·87
43·89	51·0	50·89
47·24	60·59	60·54

$\log k = 7{\cdot}85418. \quad \lambda = 78{\cdot}116.$

Tabelle 3. *KCl.*

Für k und λ sind Durchschnittszahlen aus den nach dem Drucke für 23·2 und 51·1, 26·3 und 45·11° berechneten Zahlen genommen.

$\log k = 7{\cdot}60807. \quad \lambda = 74{\cdot}99.$

t	p	p'
23·2°	18·58	18·58
26·3	22·09	22·13
29·34	25·88	26·18
32·21	30·28	30·60
35·7	36·50	36·73
38·36	41·79	42·12
41·87	50·10	50·28
45·11	58·65	58·91
47·89	67·36	67·23
51·1	78·6	78·25

Tabelle 4. Weinsäure.

$\log k = 7{\cdot}17286. \quad \lambda = 70{\cdot}46.$

t	p	p'
22·7°	18·43	18·31
26·18	21·95	—
29·11	25·40	25·44
31·17	28·11	28·24
34·63	33·32	33·42
38·05	39·19	39·4
41·7	46·63	46·64
43·22	49·88	—
46·31	57·6	57·41

Tabelle 5. Resorcin.

Das Präparat von der Firma Meister Lucius. Schmelzpunkt 110°. Bei Erwärmen der Lösung an der Luft hat sich die Flüssigkeit etwas dunkel gefärbt.

$\log k = 7{\cdot}16025. \quad \lambda = 70{\cdot}48.$

t	p	p'
20·8°	15·97	16·00
23·17	18·17	—
25·1	20·16	20·07
28·16	23·62	23·78
31·17	27·54	27·25
35·12	33·19	33·15
38·1	38·20	—
40·33	42·18	42·38

In der Arbeit van 't Hoffs: Gips und Anhydrit[1]) sind die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen $MgCl\,6H_2O$ angeführt. Ich versuchte auch zu diesen Zahlen die Bertrandschen Formel anzuwenden.

Tabelle 6. $MgCl_2\,6H_2O$.

$\log k = 7{\cdot}83436$. $\lambda = 81{\cdot}56$.

t	p	p'
0°	1·34	—
5	1·96	1·967
10	2·82	2·83
15	4·00	4·02
20	5·6	5·62
25	7·76	—

Man kann über den Grad der Vergleichbarkeit der von mir ausgeführten Bestimmungen nach Zusammenstellen der für Lösungen $NaCl$ in zwei Apparaten erhaltenen Ergebnisse urteilen. Für 27·48° erhielt man in beiden Apparaten eine und dieselbe Grösse, für 37·2° bekam man in einem Apparat für Dampfdruck 35·77 mm und im andern 35·72 mm.

Um die Genauigkeit meiner Bestimmungen klar zu legen, habe ich die Drucke der Lösungen $NaCl$ für Temperaturen von 0 bis 100° durch jede 10° nach der Bertrandschen Formel ausgerechnet und sie verglichen mit den von van 't Hoff gegebenen Zahlen der Dampfdrucke solcher Lösungen, welche gleichzeitig mit Gips und $NaCl$ gesättigt sind. Nach van 't Hoff (loc. cit.) übt die Zufügung des Gips keinen merkbaren Einfluss auf die Grösse des Dampfdruckes aus. In folgender Tabelle stehen in erster Spalte die Zahlen van 't Hoffs und in zweiter die meinen.

Tabelle 7.

0°	4·2	3·51
10	6·9	6·91
20	13·0	13·21
30	23·4	24·0
40	40·8	41·66
50	68·3	69·54
60	111	111·94
70	173	174·6
80	263	264·7

Für die nur mit $NaCl$ gesättigte Lösung gibt Euler-Chelpin[2]) den Druck bei 25° in 17·7 mm an; nach meinen Zahlen ergibt die Berechnung 17·58 mm. Für KCl ist der Dampfdruck bei 25° nach

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 288 (1903).

[2]) Sitzungsber. d. preuss. Akad. II, 1018 (1900).

Bestimmung von Donnan[1]) = 19·2 mm; nach meinen Zahlen ergibt die Bertrandsche Formel = 20·56 mm.

Als ich nun eine bequeme Formel für die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur gefunden hatte, suchte ich eine Formel, welche den Dampfdruck der gesättigten Lösungen mit der Konzentration verbände.

Als anwendbare musste ich zwei Formeln anerkennen:

1. $\log p = a \log c + b$. 2. $\log (P - p) = a \log c + b$,

p = der Dampfdruck der gesättigten Lösung, P = der Dampfdruck des Wassers bei derselben Temperatur, c = Konzentration der gesättigten Lösung in Grammen der gelösten Substanz auf 100 g der Lösung ausgedrückt. Die zweite Formel kann scheinbar nicht für alle Substanzen angewendet werden, darum will ich sie nicht erwähnen. Die erste Formel gleicht der Form nach der Formel Dolezalek[2]), aber die Formel Dolezalek gibt die Abhängigkeit der Dampfdrucke der konzentrierten Lösungen von der Konzentration nur bei konstanter Temperatur an, meine Formel jedoch drückt diese Abhängigkeit bei verschiedener Temperatur aus. Die Formel erwies sich als anwendbar nicht nur für fünf von mir studierte Substanzen, sondern auch für $MgCl_2\,6H_2O$. Die Berechnung selbst war so ausgeführt. Die Grösse der Löslichkeit entnahm ich aus

Comey, Dictionary of chemical solubilities; Seidell, Solubilities of inorganic and organic substances; Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie.

Für $MgCl_2\,6H_2O$ benutzte ich die Zahlen, welche von van 't Hoff in seinen letzten Arbeiten angeführt sind, und die zusammengestellte Tabelle aus Landolts Tabellen. Für $NaCl$ und KCl, für welche die Formeln existieren, die die Möglichkeit bieten, die Löslichkeit bei beliebiger Temperatur zu berechnen, rechnete ich die Konzentration bei Temperaturen, für welche ich die beobachteten Dampfdrucke hatte; für andre Substanzen berechnete ich die Drucke nach der Bertrandschen Formel bei Temperaturen, für welche die Löslichkeiten angegeben sind. Die Extrapolation nach der Formel kann freilich unsichere Zahlen geben; so z. B. bekommt man für Resorcin bei 0° den Dampfdruck in 4·7 mm, für Weinsäure = 4·9 mm, das Wasser aber hat den Druck = 4·6 mm. Daher berechnete ich bei 0° keine Zahlen der Löslichkeit weder für Weinsäure noch für Resorcin.

---

[1]) Sitzungsber. d. preuss. Akad. II, 1150 (1897).

[2]) Verh. d. d. physik. Ges. 5, 4 (1903). Nernst, Theoretische Chemie 5. Aufl. S. 164.

Am meisten benutzte ich für die Berechnung der Konstanten a und b nur ein paar Gleichungen, zuweilen nahm ich die aus zwei Paaren Gleichungen berechneten Durchschnittszahlen. Diese Konstanten benutzte ich am meisten für Berechnung der Konzentration nach dem Dampfdrucke. Wie aus den nachfolgenden Tabellen zu ersehen ist, ist das Zusammentreffen der Zahlen der nach den Dampfdrucken berechneten Löslichkeiten mit den mittels direkter Bestimmungen der Löslichkeit erhaltenen Zahlen meistenteils recht gut. Die grössten Abweichungen beobachtet man beim Resorcin. Das liegt wahrscheinlich daran, dass die Lösung des Resorcins beim Zuschmelzen des Tensimeters sich veränderte, was in schwachem Verdunkeln sich offenbarte. Für KCl habe ich die Dampfdrucke nach den Konzentrationen berechnet. Ich bekam die Zahlen, die sehr nahe den beobachteten und den nach der Bertrandschen Formel berechneten sind. Jetzt wollen wir sehen, bei welchen Bedingungen es möglich ist, die Formel $\log p = a \log c + b$ für Berechnung des Dampfdruckes p zu benutzen; wenn a sehr gross ist, wie z. B. bei $NaCl$ ($\log a = 2{\cdot}000604$), da vergrössert sich der kleine Fehler der Bestimmung der Konzentration sehr stark bei der Multiplikation mit der Grösse a und die Berechnung wird unmöglich; wenn dagegen $a =$ klein ist, da kann man den Dampfdruck nach der Konzentration berechnen.

In folgenden Tabellen sind solche Bezeichnungen angenommen. $s =$ die Konzentrationen auf 100 g Wasser, die oben genannten Quellen entnommen sind; $c =$ die aus s berechneten Konzentrationen auf 100 g der Lösung; $c_1 =$ die nach den Dampfdrucken berechneten Konzentrationen; $p =$ der beobachtete Dampfdruck; $p_1 =$ der nach der Bertrandschen Formel berechnete; $p_2 =$ der nach der Löslichkeit berechnete.

Tabelle 8. $NaNO_3$.

Die Löslichkeiten sind aus Seidell und Comey entnommen. Das sind die Zahlen, die für Temperaturen 0 bis 60° von Berkely, für 70 bis 100° von Poggiale (in dritter Spalte gestellt) und von Maumené (in vierter Spalte) bekommen sind.

t	p_1	s	c	c_1
0°	3·67	73·0	42·2	42·14
10	7·11	80·5	44·6	44·51
20	13·07	88·0	46·808	—
30	22·97	96·2	49·03	49·04
40	38·655	104·9	51·196	—
50	62·69	114·0	53·27	53·28
60	98·45	124	55·36	55·31

t	p_1	s		c		c_1
70°	149·87	129·63	142·31	56·45	58·73	57·26
80	222·22	140·72	153·72	58·46	60·58	59·16
90	320·78	153·63	165·55	60·57	62·34	60·98
100	454·15	168·2	178·18	62·71	64·05	62·76

a und b sind aus den Zahlen für 20 und 40° berechnet.
$\log a = 1{\cdot}082782$. $b = -19{\cdot}09446$.

NaCl.

Die Löslichkeit ist nach der Formel Andreae $s = 35{\cdot}63 + 0{\cdot}007889\,(t-4) + 0{\cdot}0003113\,(t-4)^2$ berechnet.

Tabelle 9.

$\log a = 2{\cdot}000604$. $b = -141{\cdot}17824$.

t	p	s	c	c_1
23·88°	16·79	35·91	26·422	—
24·15	17·02	35·915	26·43	26·43
27·48	20·72	35·99	26·46	26·48
31·1	25·43	36·07	26·51	26·53
34·4	30·61	36·16	26·56	26·59
37·2	35·77	36·23	26·60	26·63
40·32	42·29	36·33	26·65	26·67
42·25	46·79	36·39	26·68	26·70
43·89	51·0	36·46	26·71	26·72
45·32	54·92	36·49	26·73	26·75
47·24	60·59	36·55	26·768	—

Diese Konstanten sind aus den Werten p und c für Temperaturen 23·88° und 47·24° berechnet.

Tabelle 10.

t	p_1	s	c	c_1
0°	3·51	35·27	26·07	26·02
10	6·91	35·69	26·30	26·19
20	13·21	35·84	26·38	26·36
30	24·0	36·04	26·49	26·52
40	41·66	36·30	26·63	26·67
50	69·54	36·65	26·82	26·80
60	111·94	37·05	27·03	26·93
70	174·6	37·51	27·28	27·05
80	264·66	38·03	27·55	27·17
90	390·55	38·61	27·86	27·27
100	563·7	39·26	28·19	27·37

Konstanten k und λ, welche für Berechnung p_1 dienten, siehe Tabelle 2. Die Konstanten a und b, die für Berechnung c dienten, siehe vorstehende Tabelle 9.

KCl.

Die Löslichkeit ist nach der Formel de Coppet $s = 28{\cdot}51 + 0{\cdot}2837\,t$ berechnet.

Tabelle 11.

$\log a = 0{\cdot}991544. \quad b = -12{\cdot}60504.$

t	s	c	p	p_2
23·2°	35·09	25·97	18·58	18·52
26·3	35·97	26·45	22·09	22·17
29·34	36·83	26·92	25·88	26·27
32·21	37·65	27·35	30·28	30·73
35·7	38·65	27·88	36·50	37·03
38·36	39·39	28·26	41·79	42·36
41·87	40·39	28·77	50·10	50·48
45·11	41·31	29·23	58·65	59·01
47·89	42·10	29·63	67·36	67·30
51·1	43·01	30·07	78·60	77·94

Diese Konstanten sind Durchschnittszahlen aus den für Temperaturen 51·1° und 23·2°, 45·11° und 26·3° berechneten.

Tabelle 12.

t	p_1	s	c	c_1
0°	4·31	28·51	22·18	22·39
10	8·36	31·35	23·87	23·95
20	15·44	34·18	25·47	25·38
30	27·14	37·02	27·02	27·01
40	45·82	39·86	28·50	28·49
50	74·38	42·69	29·92	29·93
60	116·93	45·53	31·27	31·34
70	178·20	48·37	32·60	32·69
80	264·45	51·21	33·87	34·06
90	382·67	54·04	35·08	35·37
100	542·34	56·88	36·26	36·65

Konstanten k und λ, die für Berechnung p dienten, siehe Tabelle 3. Konstanten a und b, die für Berechnung c_1 dienten, siehe vorherstehende Tabelle.

Weinsäure.

Die Löslichkeit nach den Zahlen Leidie aus Seidell, Solubilities.

Tabelle 13.

$\log a = 1{\cdot}05845. \quad b = -18{\cdot}99518.$

t	p'	s	c	c_1
20°	15·84	139·44	58·23	—
30	26·65	156·2	60·97	60·95
40	43·15	176·0	63·77	63·57
50	67·49	195·0	66·1	—

t	p'	s	c	c_1
60°	102·46	217·55	68·51	68·56
70	151·4	243·66	70·9	70·94
80	217·95	273·33	73·21	73·23
90	306·66	306·56	75·4	75·45
100	423·3	343·35	77·44	77·61

Konstanten a und b sind aus Zahlen p_1 und c für 20° und 50° berechnet. Konstanten k und λ, die für Berechnung p_1 dienten, siehe in der Tabelle 4.

Resorcin.

Die Löslichkeit nach den Zahlen Speyers aus Seidell, Solubilities.

Tabelle 14.

$\log a = 0{\cdot}70997. \quad b = -7{\cdot}55975.$

t	p	s	c	c_1
10°	8·72	81	44·75	45·46
20	15·32	103	50·73	—
30	25·77	131	56·71	56·14
40	41·74	161	61·68	—
50	65·31	198	66.44	67·3
60	96·16	246	71·1	73·02
70	146·53	320	76·19	78·79
80	210·98	487	82·9	84·6

Konstanten a und b sind aus Zahlen p_1 und c für 20° und 40° berechnet. Konstanten k und λ siehe in der Tabelle 5.

$MgCl_2 6H_2O$.

Es war interessant zu versuchen, ob die Formel $\log P = a \log C + b$ zu den Lösungen Magnesiumchlorid anwendbar ist. Die von mir untersuchten fünf Substanzen kristallisierten sich ohne Kristallisationswasser, Magnesiumchlorid aber gibt bei Temperaturen zwischen 3·4° und 116·67° die Kristalle $MgCl_2 6H_2O$. Für Berechnung der Konstanten a und b benutzte ich die von van 't Hoff ausgeführten Bestimmungen der Konzentration und eine Bestimmung von Dawson. In der Tabelle 15 sind unter s die Konzentrationen von van 't Hoff, unter c die Konzentrationen des wasserfreien Magnesiumchlorides auf 100 g der Lösung angeführt. Die Konstanten a und b sind aus zwei Paaren Gleichungen aus den Grössen p_1 und c[1]) für 0° und 79·95° und für 22° und 62° berechnet. In der Tabelle 16 sind die nach der Formel berechneten Konzentrationen c mit den durch Interpolation bestimmten Konzentrationen nach der auf grund der Bestimmungen von van 't Hoff gezeichneten Kurve (diese Bestimmungen sind in den Tabellen Lan-

[1]) Die Konzentration für 0° ist mittlere aus den Bestimmungen van 't Hoffs 34·62% und der Bestimmung Engels — 34·3%.

dolts ausgeführt) und auch mit den von andern Autoren bestimmten Konzentrationen zusammengestellt. Man kann aus dieser Tabelle ersehen, dass die Differenzen zwischen Bestimmungen der verschiedenen Autoren für dieselben Temperaturen grösser sind, als die Differenzen zwischen den Werten c nach den Bestimmungen von van 't Hoff und den nach der Formel berechneten Werten c_1. Für Berechnung p_1 dienten k und λ, die in der Tabelle 6 angeführt sind; für die Temperaturen 0, 5, 10, 15, 20 und 25° sind die von van 't Hoff gefundenen Dampfdrucke genommen.

Tabelle 15.

$\log a = 1·521315$. $b = 50·823605$.

t	s	p_1	c	c_1	$c - c_1$
0°	$MgCl_2$ 10·1 H_2O[1])	1·34	34·62	34·20	+ 0·42
22°	„ 9·6 „	6·41	35·57	35·84	— 0·27
62	„ 8·64 „	59·68	38·02	38·34	— 0·32
68·2	„ 8·5 „	79·77	38·41	38·68	— 0·27
79·7	„ 8·1 „	132·78	39·55	39·28	+ 0·27
67·5	100 H_2O 11·58 $MgCl_2$	77·24	38·03	38·64	— 0·41
68·5	„ „ 11·92 „	80·94	38·72	38·69	+ 0·03
68·7	„ „ 11·71 „	81·72	38·29	38·71	— 0·42
79·5	„ „ 12·28 „	131·7	39·42	39·27	+ 0·15
79·95	„ „ 12·39 „	134·32	39·64	39·29	+ 0·35

Tabelle 16.

t	p	c			c_1
0°	1·34	34·56[2])	34·3[3])		34·2
10	2·82	34·85			34·97
15	4·00		35·0[4])		35·35
20	5·6	35·27			35·70
25	7·76		36·68[5])	36·22[6])	36·06
40	18·98	36·51	37·73[5])		37·05
60	54·11	37·89	39·05[5])		38 23
80	134·57	39·76	39·68[5])		39·29

Um zu sehen, ob die von mir abgeleiteten Formeln zu andern Substanzen, für welche der Dampfdruck der gesättigten Lösungen noch

[1]) Die ersten fünf Bestimmungen aus Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 90 (1898). Die Konzentration für 22° nach Bestimmung Dawsons; die andern Bestimmungen aus Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. I 74 (1897).

[2]) Die Zahlen dieser Spalte sind den Tabellen Landolts entnommen.

[3]) Engel, siehe van 't Hoff: Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. I 74 (1897).

[4]) Comey, ebenda.

[5]) Claissen, ebenda.

[6]) Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 479 (1894).

nicht bestimmt war, anwendbar sind, habe ich folgende Berechnung gemacht. Wenn man die Bertrandsche Formel für gesättigte Lösungen finden will, so muss man den Dampfdruck für zwei Temperaturen wissen, weil es da möglich ist, zwei Gleichungen $P_1 = k\left(\frac{T_1 - \lambda}{T_1}\right)^{50}$ und $P_2 = k\left(\frac{T_2 - \lambda}{T_2}\right)^{50}$ zu bilden, aus welchen man die k und λ berechnen kann. Man kennt die Werte P_1 und T_1, wenn der Siedepunkt der gesättigten Lösung bei Atmosphärendruck gegeben ist. Die Werte P_2 und T_2 kann man nach dem kryohydratischen Punkte bestimmen. Im kryohydratischen Punkte steht die gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit dem Eis, folglich ist der Dampfdruck des Eises dem Dampfdrucke der Lösung gleich. Wenn wir jetzt den Dampfdruck des Eises bei der Temperatur des Kryohydrates T_2 nach den Tabellen Landolts bestimmen, dann werden wir die Grösse P_2 wissen.

Solche Berechnungen habe ich für K_2SO_4 ausgeführt, für welche man den Siedepunkt der gesättigten Lösung bei 760 mm = 102·1° angibt und den kryohydratischen Punkt — 1·55°. Dieser Temperatur entspricht der Dampfdruck des Eises = 4·04 mm. Nach Erhalten von k und λ habe ich die Dampfdrucke für Temperaturen 0—100° durch jede 10° berechnet; weiter nach dem Drucke für 20 und 70° und den entsprechenden Konzentrationen berechnete ich die Konstanten a und b der Formel $\log p = a \log c + b$. In der nachfolgenden Tabelle sind die nach Zahlen von Mulder berechneten Konzentrationen und die nach meiner Formel berechneten zusammengestellt. Das Zusammentreffen ist recht gut.

Tabelle 17.

$\log k = 7·90681$. $\lambda = 77·5$. $\log a = 0·691576$. $b = -3·642969$.

t	p_1	s	c	c_1
0°	4·53	8·46	7·8	7·5
10	9·07	9·7	8·84	8·63
20	17·21	10·9	9·83	—
30	31·07	12·3	10·95	11·08
40	53·62	14	12·28	12·38
50	88·98	15·8	13·64	13·73
60	142·66	17·8	15·11	15·11
70	221·47	19·8	16·53	—
80	334·44	21·8	17·9	17·97
90	491·82	23·9	19·29	19·44
100	706·82	26·2	20·76	20·93

van 't Hoff und Donnan[1]) haben den Dampfdruck bei 25° für gesättigte Lösung K_2SO_4 gleich 22·2 mm gefunden. Nach der Ber-

[1]) Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. II, 1150 (1897).

trandschen Formel berechnend, habe ich für diese Temperatur $p =$ 23·2 mm bekommen. Nach der Löslichkeit ($c = 10.394$) dieselbe Grösse bestimmend, bekam ich 22·6 mm.

Als ich versuchte, nach dem Siedepunkte und nach dem kryohydratischen Punkte die Löslichkeit für KNO_3 und $CuSO_4$ zu berechnen, bekam ich keine genügenden Resultate; der Grund kann darin liegen, dass die Siedepunkte der gesättigten Lösungen nicht genau bestimmt sind. Wie diese Bestimmungen wenig genau sind, kann man aus folgendem ersehen. Für $NaNO_3$ gibt man folgende Siedepunkte der gesättigten Lösung an: Mulder 117·5, Marx 119, Maumené 119·4, Nordenskjold 119·7, Legrand 121, Kremers 122—123°.

Man kann die Formel $\log p = a \log c + b$ für solche Schlussfolgerung benutzen. Nehmen wir an, für eine und dieselbe Substanz die Dampfdrucke bei zwei Temperaturen P_1 und P_2 und Konzentrationen c_1 und c_2; da:

$$\log P_1 = a \log c_1 + b,$$
$$\log P_2 = a \log c_2 + b.$$

Daraus folgt:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = a \log \frac{c_1}{c_2}; \qquad \frac{P_1}{P_2} = \frac{c_1^a}{c_2^a},$$

d. h. die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen bei zwei Temperaturen verhalten sich wie entsprechende Konzentrationen zur Potenz a, wo a die Konstante für diese Substanz ist.

Aus der Bertrandschen Formel und der Formel $\log p = a \log c + b$ kann man eine Formel ableiten, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur angibt. Bei einer und derselben Temperatur haben wir:

$$\log p = a \log c + b, \qquad p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}.$$

Durch Logarithmieren der letzten Formel bekommen wir:

$$\log p = \log k + 50 \log \frac{T-\lambda}{T}.$$

Beide Formeln vergleichend, bekommen wir:

$$a \log c + b = \log k + 50 \log \frac{T-\lambda}{T},$$
$$\log c = \frac{\log k - b}{a} + \frac{50}{a} \log \frac{T-\lambda}{T}.$$

Wenn wir annehmen:

$$\frac{\log k - b}{a} = \log A \quad \text{und:} \quad \frac{50}{a} = n,$$

so bekommen wir:

$$c = A\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n,$$

d. h. wir bekommen, dass die Abhängigkeit der Löslichkeit in Prozenten auf 100 Teile der Lösung von der Temperatur durch die Bertrandsche Formel ausgedrückt wird, was als Resultat der Analogie zwischen dem Auflösungs- und dem Verdampfungsprozesse erscheint.

Ich bin garnicht geneigt, die Bedeutung dieser Formel zu übertreiben. Die theoretisch abgeleitete Kurve der Löslichkeit besteht aus drei Teilen[1]). Die Bertrandsche Formel ist wahrscheinlich nur zum unteren Teile anwendbar. Aber ich denke, dass die von mir gefundene Formel beim Studium der heterogenen Gleichgewichte nützlich sein könne.

Zusammenfassung.

1. Im Tensimeter Bremer-Froweins mit α-Bromnaphtalin als Manometerflüssigkeit waren die Bestimmungen der Differenzen zwischen dem Dampfdruck des reinen Wassers und dem Dampfdruck der gesättigten Lösungen $NaCl$, KCl, $NaNO_3$, Weinsäure und Resorcin bei Temperaturen zwischen 23 und 51° ausgeführt.

2. Der Dampfdruck des reinen Wassers war nach den Tabellen bestimmt und der Dampfdruck der gesättigten Lösung war berechnet.

3. Es zeigte sich, dass die Abhängigkeit des Dampfdruckes der gesättigten Lösung von der Temperatur durch die Bertrandsche Formel $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$, wo λ und k Konstanten sind, ausgedrückt werden kann.

4. Dieselbe Formel erwies sich als anwendbar für die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen $MgCl_2 6H_2O$, für welche die Bestimmungen van 't Hoffs bei Temperaturen 0—25° existieren.

5. Die Abhängigkeit zwischen dem Dampfdrucke der gesättigten Lösungen und der in g auf 100 g der Lösung ausgedrückten Konzentration kann durch die Formel $\log p = a \log c + b$ ausgedrückt werden, wo p den Dampfdruck der gesättigten Lösung, c die Konzentration, a und b Konstanten bezeichnen. Diese Formel erwies sich als anwendbar mit genügender Genauigkeit für die Lösungen $NaCl$, KCl $NaNO_3$ und für die Weinsäure. Für Resorcin erreicht die Differenz 2·6% zwischen den nach der Formel aus den Dampfdrucken berechneten Konzentrationen und den bei Versuchen von Speyers gefun-

[1]) Rothmund: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Kapitel V.

denen; aber das kann von ungenügender Genauigkeit der Bestimmung des Dampfdruckes und der Bestimmung der Löslichkeit infolge der leichten Veränderlichkeit der Resorcinlösung abhängen.

6. Die Formel $\log p = a \log c + b$ ist auch zu den Lösungen $MgCl_2 6 HO$ anwendbar.

7. Die Abhängigkeit, welche in der Formel $\log p = a \log c + b$ ausgedrückt wird, kann man wie folgt formulieren: die Dampfdrucke der gesättigten Wasserlösungen ein und derselben Substanz bei zwei Temperaturen verhalten sich wie die Konzentrationen zur Potenz a:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1^a}{c_2^a}.$$

8. Die Anwendbarkeit der Formeln $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ und $\log p = a \log c + b$ war für die Lösung K_2SO_4 folgenderweise kontrolliert. Die Grössen k und λ der Bertrandschen Formel waren nach der Siedetemperatur und nach dem kryohydratischen Punkte berechnet; nach dieser Formel waren die Dampfdrucke für zwei Temperaturen berechnet und nach diesen Dampfdrucken und nach den entsprechenden Konzentrationen waren die Konstanten der Formel $\log p = a \log c + b$ bestimmt. Die darauf nach dieser Formel berechneten Konzentrationen unterschieden sich von den von Mulder angegebenen Konzentrationen nicht mehr als um 0·3%.

9. Die Formel $\log p = a \log c + b$ gibt die Möglichkeit, bei kleiner Grösse a die Dampfdrucke nach der Konzentration zu berechnen.

10. Wenn man die Formeln $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ und $\log p = a \log c + b$ in eine vereint, da bekommt man für Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur die Bertrandsche Formel in ihrer allgemeinen Form:

$$c = A\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n.$$

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Universität zu Kiew.

Über *p*-Tolyläthylamin und seine optisch aktiven Formen.

Von

G. A. Stenberg.

Die im folgenden beschriebene Base *p*-Tolyläthylamin habe ich auf Anregung des Herrn Prof. J. M. Lovén dargestellt und studiert.

Um sie darzustellen schaffte ich mir zuerst das Methyltolylketon dadurch, dass ich zu einer Lösung von Toluol und Acetylchlorid in Kohlenschwefel Aluminiumchlorid setzte und nach der von Claus angegebenen Methode verfuhr.

Das so erhaltene Methyltolylketon ist ausschliesslich die Paravereinigung. Aus dem Keton wurde danach das entsprechende Oxim $CH_3 . C_6H_4 . C(CH_3) = NOH$ erhalten, das vorher von Widman und Bladin dargestellt worden ist, und aus ihm erhielt ich zuletzt das Amin durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_4 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = NOH + 2H_2 = H_2O + CH_3 . C_6H_4 - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} - NH_2.$$

Das Amin wurde mit Natronlauge freigemacht und mit Äther extrahiert. Die Ausbeute war etwa 90% der Theorie.

Das so erhaltene *p*-Tolyläthylamin ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0·937 bei 20°, die bei 204° siedet.

Um die beiden optisch entgegengesetzten Formen zu erhalten, wurde das Amin in das saure *l*-apfelsaure Salz überführt, das in wohl ausgebildeten Kristallen erhalten wurde. Die hieraus freigemachte Base war rechts-drehend. Sie war aber nicht die reine Rechtsbase, sondern eine Mischung aus der Rechtsbase und der Linksbase. Durch systematische fraktionierte Kristallisation wurde schliesslich ein derartiges Salz erhalten, dass die daraus frei gemachte Base den Maximalbetrag des Drehvermögens zeigte. Das so erhaltene *r*-Tolyläthylamin zeigt im 1 *dm* Rohr eine Drehung von 34°37′ bei etwa 20°. Da das spez. Gewicht = 0·9366 bei 20°, so ist $[\alpha_D] = 36°57'$.

Um die *l*-Form darzustellen, machte ich aus den Resten des apfelsauren Salzes die Base frei und führte sie in das saure kampfersaure Salz über. Die hieraus freigemachte Base erschien links-drehend. Durch systematische fraktionierte Kristallisation gelang es mir auch hier eine Base zu erhalten, die den Maximalbetrag des Drehvermögens zeigte. Die Drehung im 1 *dm* Rohr = 33°58′ bei 20°. Spez. Gewicht bei 20° = 0·7375. Hieraus erhält man $[\alpha_D] = 36°23'$.

Da ich also auf zwei verschiedenen Wegen zu zwei so nahe übereinstimmenden Werten des Drehvermögens gekommen bin, so ist es wenigstens sehr wahrscheinlich, dass ich die reinen optisch aktiven Formen erhalten habe.

Analysen.

Das saure apfelsaure r-Tolyläthylamin.

Berechnet	Gefunden
C = 57·99	C = 57·62
H = 7·06	H = 7·47
N = 5·22	N = 5·42

Das saure oxalsaure l-Tolyläthylamin.

Berechnet	Gefunden
C = 58·66	C = 58·29
H = 6·66	H = 7·01
N = 6·22	N = 5·94

Die Salze sowohl der razemischen Form, als die der optisch aktiven kristallisieren sehr gut. Die aktiven Oxalate und Sulfate sind im Wasser zwei- bis dreimal leichter löslich als die razemischen.

Ich will hier auch nur kurz erwähnen, dass ich nun mit Untersuchung des Xylyläthylamins beschäftigt bin. Es ist mir gelungen, die *l*-Form dieser Base durch fraktionierte Kristallisation des chinasauren Salzes zu gewinnen. Sie drehte bei 20° im 0·25 *dm* Rohre etwa — 10°. Das Erhalten der reinen *d*-Form ist mir noch nicht gelungen.

Lund, Universitätslaboratorium, Sept. 1908.

On the hardness of the alloys of lead and tin.

By

David Stenquist.

(With 2 figures in text.)

For determining the hardness of the alloys of lead and tin Brinell's method[1]) has been used. A ball of hardened steel is forced with a certain pressure into the test-sample. The dimensions of the impression thus obtained, is the basis for determining the hardness. By dividing the amount of pressure in kilogrammes by the area of the impression in square millimetres a numeral is obtained that gives the pressure in kilogrammes per square millimetres. This numeral is a measure for the hardness of the test-sample and is called Brinell's hardness numeral.

When a material's hardness is stated, determined according to Brinell's method, it is, however always necassary to mention both how great a pressure has been used, as also the steel ball's diameter, because Brinell's hardness numeral is depending on the magnitude of these two.

At my investigations of the hardness of pure and alloyed lead I have used an apparatus as is seen in fig. 1.

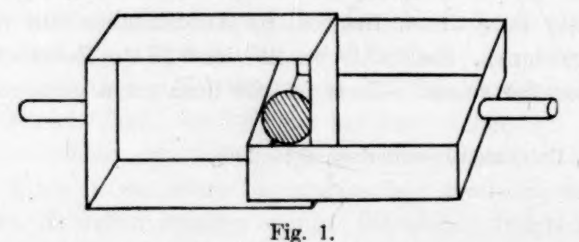


Fig. 1.

To two rectangular frames, made of 4 mm iron-plate, rather strong iron staves were riveted. The test-sample and a steel ball of 1 cm's diameter were placed between the frames. In order to keep the ball in a certain position a little brass ring was soldered to the inner side of one of the

[1]) The Journal of the Iron- and Steel Institute London **1**, **224—298**; **2**, 234 —271 (1901).

frames. The test-sample had the form of quadratic plates with sides of about 3 centimetres these were obtained by melting together certain quantities of lead and tin in small forms of plaster of Paris.

At the trial the two iron frames with the ball were placed in a testing-machine and the wished pressure was applied to the test-sample. When it had been taken out the diameter of the impression of the ball was measured. Finally a chemical analysis was made of the test-sample. In order to measure the diameter of the impression of the ball a dividing-machine was used at first. The screw of the dividing-machine had an acclivity of 1 millimetre and its drum was divided in 0·01 millimetre. Lately I used a microscope, provided with glass scale 7 millimetres long. The scale was divided in 0·1 millimetre. By estimation 0·01 millimetre could also be read off with the microscope.

The results obtained are collected in the following table and in the diagram fig. 2.

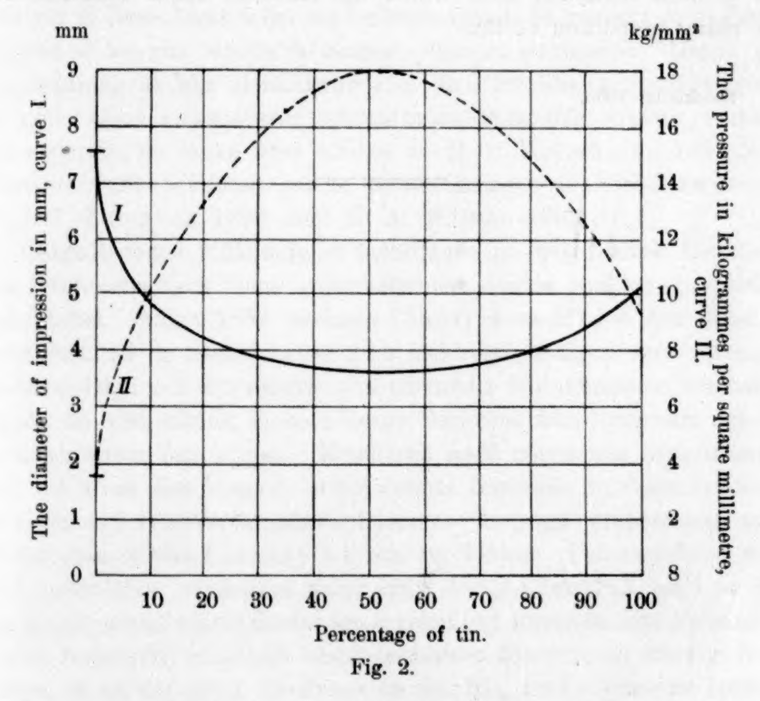


Fig. 2.

The curve II in the diagram proves that the hardness of lead, alloyed with tin, rises of first rapidly with the proportion of tin. An alloy containing about 7 per cent tin has the same hardness as pure tin. With a greater proportion of tin than 7 per cent the

Number	Percentage of tin	The pressure in kilogramme	The diameter of impression in millimetre	The area of impression in square millimetre	The pressure in kilogrammes per square millimetre
1	0·00	200	7·60	55·0	3·6
2	0·52	„	6·75	41·1	4·9
3	1·53	„	6·30	35·1	5·7
4	2·38	„	6·17	33·5	5·9
5	2·83	„	6·06	32·0	6·2
6	3·40	„	5·65	27·5	7·3
7	19·4	„	4·35	15·6	12·8
8	25·4	„	4·05	13·5	14·9
9	52·2	„	3·69	11·1	18·0
10	83·0	„	4·15	14·2	14·1
11	89·8	„	4·40	16·0	12·5
12	99·9	„	5·11	22·0	9·1

alloy is harder than pure tin. An alloy of 50 to 55 per cent tin has the greatest hardness, after which the hardness again decreases with the rising proportion of tin.

Stockholm 1909.

Elektrolysen betraktad ur energetisk synpunkt.

Af

A. F. Sundell.

Få föreställningar i fysiken hafva ända till närvarande tid bestått så oförändrade som det redan af Grotthuss 1805 framkastade antagandet, att de båda ionerna i en elektrolyt innehafva motsatta elektriska laddningar, kationen en positiv och anionen en likastor negativ laddning. Redan tidigt utreddes äfven de qvantitativa förhållandena vid en elektrolys; Faraday uppställde sina bekanta lagar 1834. Såsom ett korollarium af dessa lagar följer med nödvändighet, att kemiskt eqvivalenta mängder af ionerna innehafva samma qvantitet elektricitet. Denna ionens laddning är lika oföränderlig som den kemiska eqvivalentvigten, och synes alltså elektriciteten innehafva en atomistisk struktur, i likhet med materien, en tanke först uttalad af H. v. Helmholtz 1881 och sedermera fullt bekräftad genom undersökningar af J. S. Townsend och J. J. Thomson 1898 samt H. A. Wilson 1903.

Oaktadt denna fullkomlighet beträffande de qvantitativa förhållandena förefunnos dock länge svårigheter och dunkla punkter af teoretisk beskaffenhet. Redan 1857 påvisade Clausius en brist i den rådande teorin deri, att de båda ionerna i en elektrolyt ansågos vara förenade till en molekyl och att således den elektriska fältintensiteten bör hafva uppnått en viss storlek, innan ionerna lösryckas från hvarandra och en galvanisk ström kan uppstå. Emellertid hade noggranna experimenter visat, att äfven den svagaste ström förmår framkalla en elektrolys samt att äfven vid svag ström sönderdelningen är noga proportionel med strömstyrkan, såsom Faraday's första lag fordrar. I sammanhang med sin hypotes öfver vätskornas natur antog derför Clausius, att i en lösning molekylernas beståndsdelar äro mycket löst förenade med hvarandra, hvarför molekylklyfning och beståndsdelarnes återförening ständigt förekomma, så att det alltid förefinnes en del fria, med elektricitet laddade ioner, hvilka likasom molekylerna sjelfva i allmänhet röra sig i oregelbundna banor och i alla riktningar. Åstadkommes nu inom lösningen ett elektriskt fält, så riktas ionernas rörelse sålunda, att de positiva ionerna hufvudsakligen vandra emot katoden, de negativa emot anoden.

Genom dessa motsatta rörelser bildar sig strömmen, hvars intensitet sålunda blir proportionel med mängden af vandrande ioner och alltså äfven med mängden sönderdelad substans. Wüllner[1]) framhåller redan 1872 det berättigade i denna åskådning; hvilken teori man än hyllar beträffande elektrolysens natur, tvingar dock ionernas utfällande vid elektroderna till det antagande, att de atomer, af hvilka en molekyl består, någon tid måste förefinnas fria i lösningen. Den svårigheten, att vissa ioner, t. ex. kalium, natrium, i fritt tillstånd genast borde reagera med lösningsvattnet, är, såsom Wüllner med rätta anmärker, gemensam för alla teorier, enär efter sönderdelningen ionerna åtminstone en kort tid äro fria.

Först 1887 framställde professor Svante Arrhenius den nu allmänt antagna teorin om den elektrolytiska dissociationen, enligt hvilken molekylerna i en elektrolytisk lösning till en bestämd, af koncentrationen beroende del äro upplösta i ioner, och detta äfven då, när ingen galvanisk ström genomgår lösningen. Något särskildt arbete af strömmen erfordras således icke till molekylernas dissociation. Detta arbete har nämligen redan presterats vid sjelfva upplösningen genom det dervid från lösningsmedlet konsumerade värmet. Äfven invändningen, att de fria ionerna borde reagera kemiskt på lösningsmedlet, förfaller på grund af den omständigheten, att ionerna innehafva en elektrisk laddning och alltså äfven i kemiskt afseende kunna förete andra egenskaper än vanliga molekyler utan laddning. På denna teori kan man med fullt skäl tillämpa samma omdöme som Wüllner yttrade angående Clausii ofvan anförda ideer om en viss grad af elektrolytisk dissociation, nämligen att teorin förtjenar desto mer beaktande som den icke är särskildt uttänkt till förklaring af elektrolysen. Ty Arrhenii teori lemnar ock den enda tillfredsställande förklaringen öfver de anomalier, hvilka saltlösningar, jämförda med lösningar af icke-elektrolyter, förete i förhållande till osmotiskt tryck, kokpunkts och fryspunkts förändringar samt ångtension från lösningsmedlet. Alltsedan 1887 finner man derför Arrhenii namn på hvarje sida af den elektrokemiska forskningen, dels genom hans egna undersökningar, dels genom andra vetenskapsmäns arbeten med initiativ från hans upptäckter.

I det följande skola vi behandla elektrolysen ur energetisk synpunkt och med anslutning till professor J. H. Poynting's[2]) åskådning be-

[1]) Lehrbuch der Physik, 2. Aufl. 1872, IV, sid. 620.

[2]) Phil. Trans. 1884 II, sid. 343: On the transfer of energy in the electric field. Phil. Trans. 1885 II, sid. 277: On the connexion between electric current and the electric and magnetic inductions in the surrounding field.

träffande den elektriska och magnetiska energins vandring i det elektromagnetiska fältet. Vi utgå härvid från föreställningar, hvilka till större delen hafva anförts i förestående inledning.

Fältintensiteten inom elektrolyten beteckna vi med $\mathfrak{E}$, gramionens (grameqvivalentens) laddning med $e(=96500$ Coulomb). På en gramion verkar alltså det elektriska fältet med kraften $\mathfrak{E}e$, i riktning af fältintensiteten, om ionen är positiv, men i motsatt riktning för en negativ ion. Enär ionerna röra sig under öfvervinnande af en stark friktion emot lösningsmedlet, blir hastigheten ganska liten och kan anses proportionel med kraften, så att rörelsen vid konstant strömintensitet blir likformig.

Enligt Hittorf's undersökningar 1853—1859 rörande ionernas vandring måste man antaga, att kationen och anionen i allmänhet röra sig med olika hastigheter $\mathfrak{v}_k$, $\mathfrak{v}_a$ och vi hafva alltså rörelseeqvationerna

$$\mathfrak{v}_k = \frac{e\mathfrak{E}}{F_k}, \quad \mathfrak{v}_a = \frac{e\mathfrak{E}}{F_a} \tag{1}$$

eller

$$F_k\mathfrak{v}_k = F_a\mathfrak{v}_a = e\mathfrak{E},$$

der F_k och F_a äro ionernas friktion eller den kraft, som erfordras att förflytta ionerna med hastighetsenheten. Det till förflyttning med de förhanden varande hastigheterna erforderliga arbetet utgör alltså för tidsenheten

$$F_k\mathfrak{v}_k^2 = e\mathfrak{E}\mathfrak{v}_k, \quad F_a\mathfrak{v}_a^2 = e\mathfrak{E}\mathfrak{v}_a$$

eller för de båda ionerna tillsammans

$$F_k\mathfrak{v}_k^2 + F_a\mathfrak{v}_a^2 = e\mathfrak{E}(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a).$$

Om C är koncentrationen och α dissociationsgraden, så är antalet dissocierade molekyler i volymsenheten $= C\alpha$ och hela arbetet är således:

$$A = C\alpha e\mathfrak{E}(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a). \tag{2}$$

Denna energimängd bör alltså hvarje volymsenhet emottaga per tidsenhet, såvida förflyttningen skall kunna försiggå. Vi antaga med Poynting[1]), att den elektriska strömmen konstitueras af den elektriska induktion, som inkommer sidlänges i strömbanan från det omgifvande dielektriska fältet, enligt eqvationen:

$$\mathfrak{i} = \varepsilon\frac{d\mathfrak{E}}{dt} + \sigma\mathfrak{E}, \tag{3}$$

der $\mathfrak{i}$ är strömtätheten (strömstyrkan per ytenhet) eller antalet af de per tidsenhet inkommande enhetsrören, ε dielektricitetskonstanten i le-

[1]) Phil. trans. 1885 II, sid. 281, 282.

daren och σ dess specifika ledningsförmåga[1]). Delen $\varepsilon \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ höjer den elektriska induktionen inom ledaren (Verschiebungsstrom), delen $\sigma \mathfrak{E}$ utgör ledningsströmmen (Leitungsstrom). Vid stationärt tillstånd bortfaller den förra termen och man har:

$$\mathfrak{i} = \sigma \mathfrak{E}. \tag{4}$$

Genom den elektriska induktionens rörelse alstras öfverallt i fältet en magnetisk induktion med fältintensiteten $\mathfrak{H}$, som här antages vinkelrät emot $\mathfrak{E}$; det qvantitativa sammanhanget mellan de båda induktionerna framställes genom eqvationen:

$$\int \mathfrak{H}_s \, dl = \frac{1}{c} \int \mathfrak{i}_n \, df, \tag{5}$$

(Maxwell-Poynting's tredje princip[2]), der dl är linieelementet af en kurva, som begränsar den yta, hvaraf df i senare membrum är ett element; $\mathfrak{H}_s$ är den magnetiska fältintensitetens komponent i riktning af dl och $\mathfrak{i}_n$ strömtäthetens emot df vinkelräta komponent. Vidare är c fortplantningshastigheten för elektromagnetiska störingar i fria etern. Äfven den magnetiska induktionen är enligt Poynting's åskådning i rörelse och alstrar den elektriska fältintensiteten enligt eqvationen:

$$\int \mathfrak{E}_s \, dl = -\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \int \mu \mathfrak{H}_n \, df \tag{6}$$

(Maxwell-Poynting's andra princip)[3]), der μ är den magnetiska permeabiliteten. Man kan tolka dessa båda principer sålunda: intensiteten $\mathfrak{H}$ framkallas derigenom, att $c\mathfrak{E}$ elektriska enhetsrör på tidsenheten passera längdenheten af riktningen för $\mathfrak{H}$, likaså intensiteten $\mathfrak{E}$ derigenom, att $c\mathfrak{H}$ magnetiska enhetsrör per tidsenhet passera längdenheten af riktningen för $\mathfrak{E}$. Under denna rörelse medför hvardera induktionen sin energi, nämligen längdenheten af ett elektriskt enhetsrör den elektriska energin $^1/_2\, \mathfrak{E}$, längdenheten af ett magnetiskt enhetsrör den magnetiska energin $^1/_2\, \mathfrak{H}$ (enligt Maxwell-Poynting's första princip)[4]).

Vi tillämpa nu denna åskådning på ett prisma inom en elektrolyt. Prismats kant antages lika med längdenheten i strömmens riktning, prismats tvärsnitt är lika med ytenheten vinkelrät emot strömriktningen, så att prismats volym är lika med volymsenheten. Af den elektriska

[1]) Vi begagna här öfverallt det af H. A. Lorentz införda måttsystemet; Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, V, 2, 13. sid. 83—89.

[2]) Loc. cit. sid. 281.

[3]) Loc. cit. sid. 280.

[4]) Loc. cit. sid. 278.

induktion, som passerar genom prismat på tidsenheten, konsumeras ett antal $= \mathfrak{i}$ enhetsrör såsom ledningsström, medförande energin $\frac{1}{2}\mathfrak{i}\mathfrak{E}$. Vidare passeras hvarje sidolinie af $c\mathfrak{E}$ magnetiska enhetsrör, medförande magnetiska energin $\frac{1}{2}c\mathfrak{E}\mathfrak{H}_s dl$ för hvarje element dl af tvärsnittets gränskurva, således tillsammans energin $\frac{1}{2}c\mathfrak{E}\int\mathfrak{H}_s dl = \frac{1}{2}\mathfrak{i}\mathfrak{E}$, enligt (5). Den i volymsenheten inkommande energin är således $= \mathfrak{i}\mathfrak{E}$, hvaraf hälften elektrisk och hälften magnetisk energi.

Medgifver man icke en separation af de båda energierna, så kan man tillämpa den af alla fysiker accepterade eqvationen för den Poynting'ska energiströmmen[1]):

$$\mathfrak{S} = c[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] \tag{7}$$

och får äfven sålunda den i prismat per tidsenhet inkommande energin

$$A = c\mathfrak{E}\int\mathfrak{H}_s dl = \mathfrak{i}\mathfrak{E}. \tag{8}$$

Denna energi förbrukas nu till arbetet vid ionernas förflyttning och man har alltså enligt (2) och (8):

$$\mathfrak{i}\mathfrak{E} = Cae\mathfrak{E}(\mathfrak{V}_k + \mathfrak{V}_a) \tag{9}$$

eller:

$$\mathfrak{i} = Cae(\mathfrak{V}_k + \mathfrak{V}_a). \tag{10}$$

Denna eqvation utsäger, att strömtätheten är idendisk med summan af de motsatta electricitetsmängder, hvilka passera genom ytenheten på tidsenheten.

Denna sats tjenar vanligen såsom utgångspunkt för hithörande deduktioner; här har den framkommit såsom ett resultat af en energetisk betraktelse. Den drifvande kraften utgöres af den elektriska fältintensiteten, som vid konstant ström ständigt underhålles af den i volymselementet inkommande elektriska induktionen (eller genom den förbi strömmande magnetiska induktionen). Den behöfliga energin levereras af de båda inkommande induktionerna; slutresultatet är det Joule'ska värmet, som man kan anse såsom produceradt genom ionernas friktion emot lösningsmedlet.

Innan vi gå vidare, böra vi uppmärksamma en deduktion af H. Weber[2]), hvilken äfven resulterar i ofvan anförda sats. Strömtätheten definieras genom (3) ofvan, men uppfattas såsom en „Verschiebung" eller „Displacement" i Maxwell's mening. Produkten af strömtätheten och den elektriska fältintensiteten är alltså ett arbete per volymsenhet och tidsenhet. Man har således:

---

[1]) Phil. Trans. 1884 II, sid. 343.

[2]) Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, I, sid. 379, 404—409.

$$\frac{dT}{dt} + Q = \mathfrak{E}\mathfrak{i},$$

der T betecknar den elektriska energin i volymsenheten och Q den i annan form (värme) omsatta energin. Möjligheten, att de särskilda ionerna kunde hafva olika koncentrationer, förutsättes; under deduktionens gång visar det sig dock, att differensen i koncentrationsgrad icke kan vara af betydenhet. Vi hafva alltså:

$$Q = C\alpha e \mathfrak{E}(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a), \quad T = {}^1/_2\, \varepsilon\, \mathfrak{E}^2,$$

$$\frac{dT}{dt} + Q = \varepsilon \mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dt} + C\alpha e \mathfrak{E}(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a) = \mathfrak{i}\mathfrak{E}$$

samt vid stationär ström:

$$\mathfrak{i} = C\alpha e(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a),$$

såsom ofvan.

Skilnaden mellan dessa två deduktioner ligger i följande omständigheter. 1. En olika definition på den galvaniska strömmen, då i ena fallet eqvationen (3) tolkas såsom ett inströmmande af den elektriska induktionen sidlänges i ledaren, i andra fallet deremot uppfattas såsom en „Verschiebung“ i ledarens riktning. 2. En olika föreställning om energitillförseln, som i förra fallet sker med de inkommande induktionerna, i senare fallet måste tänkas försiggå i riktning af den elektriska fältintensiteten, från orten för den högre potentialen; eller med andra ord den i ett elektriskt induktionsrör förbrukade energin skulle återställas genom en energiström från rörets ena ände. Den förra föreställningen förefaller naturligare och stämmer med den numera icke bestridda Poynting'ska energiströmmen. Påpekas bör ock, att den senare åskådningen lemnar fältets stora förråd af magnetisk energi alldeles obeaktadt eller anser den magnetiska induktionen såsom statisk. Enligt Poynting är deremot den i ledaren inströmmande energin till hälften elektrisk, till hälften magnetisk.

Vi fortsätta studiet af elektrolysen. Eqvationen (10) lemnar ett värde på summan af hastigheterna $\mathfrak{v}_k$ och $\mathfrak{v}_a$, om dissociationsgraden är bekant och strömstyrkan uppmätes på vanligt sätt. Å andra sidan äro dessa hastigheter proportionela med Hittorf's öfverföringstal u, v så att man har:

$$\frac{\mathfrak{v}_k}{\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a} = u, \quad \frac{\mathfrak{v}_a}{\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a} = v, \quad u + v = 1. \tag{11}$$

I stället för vandringstalen kunna ock de af F. Kohlrausch deducerade elektrolytiska rörligheterna eller ionernas ledningsförmågor begagnas. Man har enligt (1), (4) och (9):

$$\sigma \mathfrak{E} = C\alpha e(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a) = C\alpha e^2 \mathfrak{E}\left(\frac{1}{F_k} + \frac{1}{F_a}\right)$$

eller:

$$V\sigma = \frac{\sigma}{C} = \alpha e^2\left(\frac{1}{F_k} + \frac{1}{F_a}\right) = \mu_v\,, \tag{12}$$

om μ_v betecknar den molekylära ledningsförmågan vid utspädningen V (den volym lösning, som innehåller en grameqvivalent) eller vid koncentrationen C, d. v. s. den andel i ledningsförmågan, som faller på hvarje upplöst molekyl. Nu kunna F_k och F_a betraktas såsom konstanter, så att μ_v är proportionel med dissociationsgraden och således får sitt största värde μ_∞ vid oändlig utspädning, då $\alpha = 1$ och:

$$\mu_\infty = e^2\left(\frac{1}{F_k} + \frac{1}{F_a}\right) \tag{13}$$

(molekylära ledningsförmågan vid oändlig utspädning). Dissociationsgraden är alltså:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\,. \tag{14}$$

Såsom Arrhenius till först 1887 har påvisat, lemnar alltså bestämningar af specifika ledningsförmågan det noggrannaste medlet att beräkna dissociationsgraden.

Redan 1879 fann F. Kohlrausch, att den molekylära ledningsförmågan i allmänhet kan anses vara sammansatt af två termer, den ena hörande till kationen, den andra till anionen. För en kation har denna term alltid samma värde med hvilken anion den än är förenad; likaså är termen för anionen en konstant med hvilken kation den än är förenad (Kohlrausch'lag). Anomalierna, som tidigare visade sig vid lagens tillämpning, förklarades af Arrhenius 1884. Enligt (13) kan man betrakta uttrycken:

$$\mu_k = \frac{e^2}{F_k}\,, \quad \mu_a = \frac{e^2}{F_a}\,, \quad \mu_k + \mu_a = \mu_\infty\,. \tag{15}$$

såsom ionernas elektrolytiska rörlighet eller ledningsförmåga vid oändlig utspädning. Enligt (1) och (11) äro dessa storheter proportionella med de Hittorf'ska öfverföringstalen, så att man har:

$$\mu_k = u\mu_\infty\,, \; \mu_a = v\mu_\infty\,,$$

$$F_k = \frac{e^2}{u\mu_\infty}\,, \; F_a = \frac{e^2}{v\mu_\infty}\,, \tag{16}$$

$$\mathfrak{v}_k = \frac{u\mu_\infty}{e}\,\mathfrak{E}, \; \mathfrak{v}_a = \frac{v\mu_\infty}{e}\,\mathfrak{E}.$$

En beräkning af ioners hastighet vid gifvet potentialfall genomfördes till först af F. Kohlrausch 1879.

Molekylära ledningsförmågan vid oändlig utspädning bestämmes antingen genom mätning af specifika ledningsförmågan och dermed μ_v vid tilltagande utspädning, då gränsvärdet eller μ_∞ kan erhållas genom extrapolering, eller kanske noggrannare genom att kombinera en bestämning af ledningsförmågan med en bestämning af t. ex. osmotiska trycket p för samma lösning, då man har att använda den af Arrhenius 1887 uppställda formeln:

$$a = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{p-p_0}{(n-1)p_0}$$

eller:

$$\mu_\infty = \frac{(n-1)p_0\,\mu_v}{p-p_0}, \tag{17}$$

der p_0 är osmotiska trycket beräknadt enligt Avogadro-van 't Hoff's lag, om alla molekylerna vore odissocierade, och n är antalet ioner, i hvilka molekylen sönderfallit.

Det återstår att undersöka förhållandena vid ett kontaktställe mellan metall och elektrolyt eller mellan två elektrolyter.

Vi taga det enklaste fallet, då två olika koncentrerade lösningar af samma elektrolyt beröra hvarandra. Ionerna antaga vi envärda. Vid gränslagret uppstår en potentialdifferens, hvilken till först beräknats enligt mekaniska principer af Nernst 1888[1]). I ett tunnt skikt af gränslagret, hvars tvärsnitt antages $= q$, förefinnas $Caqdx$ dissocierade molekyler, å hvilka verkar kraften $-qdp$ i riktning af fallande osmotiskt tryck p. På hvarje ion kommer alltså kraften $-\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx}$, lika till riktning och storlek för positiv och negativ ion. I följd af ionernas olika grad af elektrolytisk rörlighet ankomma emellertid till skiktets gränsytor flere ioner af det ena slaget än af det andra, så att derstädes motsatta laddningar förefinnas, hvilka betinga en potentialdifferens $d\pi$ och ett elektriskt fält $\frac{d\pi}{dx}$, som hämmar den snabbare ionens rörelse, men påskyndar den långsammare ionen. På den ena ionen verkar alltså den totala kraften $-\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx} - e\frac{d\pi}{dx}$, på den andra kraften $-\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx} + e\frac{d\pi}{dx}$ och blifva alltså ionernas hastigheter enligt (1):

$$\mathfrak{v}_k = -\frac{1}{F_k}\left(\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx} + e\frac{d\pi}{dx}\right),\ \mathfrak{v}_a = -\frac{1}{F_a}\left(\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx} - e\frac{d\pi}{dx}\right).$$

Laddningen pågår sålänge dessa hastigheter äro olika; den upphör, då den gemensamma hastigheten uppnår värdet:

[1]) Theoretische Chemie, sid. 357—358, 662.

$$\mathfrak{v} = -\frac{1}{F_k}\left(\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx} + e\frac{d\pi}{dx}\right) = -\frac{1}{F_a}\left(\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx} - e\frac{d\pi}{dx}\right)$$
$$= -\frac{2}{F_k + F_a}\frac{1}{Ca}\frac{dp}{dx},$$

och är alltså den slutliga potentialstegringen bestämd genom eqvationen:

$$\left(\frac{1}{F_k} + \frac{1}{F_a}\right)\frac{d\pi}{dx} = -\frac{1}{Cae}\left(\frac{1}{F_k} - \frac{1}{F_a}\right)\frac{dp}{dx}$$
$$= -\frac{RT}{ep}\left(\frac{1}{F_k} - \frac{1}{F_a}\right)\frac{dp}{dx},$$

der R är konstanten i Avogadro's formel och T absoluta temperaturen, som bör hållas oförändrad. Integrerar man för hela gränslagret och inför enligt (16) öfverföringstalen i stället för F_k och F_a, erhåller man kontaktställets hela potentialdifferens:

$$\pi = \frac{RT}{e}\frac{u - v}{u + v}\log\frac{p_1}{p_2}, \quad u + v = 1,$$

der p_1 är det större, p_2 det mindre osmotiska trycket. Potentialen stiger i riktning af fallande tryck, om $u > v$ (t. ex. HCl), men faller, om $u < v$ ($NaCl$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$). Företeelsen är numera en ren hydrodiffusion med diffusionskoefficienten $\frac{2RT}{F_k + F_a}$ för de dissocierade molekylerna.

Ledes nu en elektrisk ström genom gränslagret, exempelvis i riktning af stigande potential π, så pågår förenämnda hydrodiffusion oförändrad, hvarjämte ionerna hvar för sig komma i rörelse enligt ofvan anförda lagar. I skiktet dx erfordras 1. ett arbete enligt (9):

$$Cae\mathfrak{E}(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a)q\,dx = qi\mathfrak{E}dx$$

för ionernas förflyttning i riktning af eller emot fältintensiteten $\mathfrak{E}$; vidare 2. arbetet

$$Cae(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a)q\,d\pi$$

för förflyttningen emot stigande potential af den positiva elektricitetsmängden $Caeq\mathfrak{v}_k$ och emot fallande potential af den negativa elektricitetsmängden $Caeq\mathfrak{v}_a$. Till det förra arbetet (Joule'ska värmet) finnes disponibel den ifrån det omgifvande fältet inkommande energin $qi\mathfrak{E}dx$, hvaremot det senare arbetet bör presteras af i skiktet konsumeradt värme. I hela gränslagret konsumeras alltså på tidsenheten värmemängden:

$$Cae(\mathfrak{v}_k + \mathfrak{v}_a)q\pi = qi\pi. \tag{18}$$

Ombytes nu strömriktningen, så förblir Joule'ska värmet detsamma som förut, men i följd af potentialdifferensen π vinnes nu arbetet $qi\pi$,

d. v. s. i gränslagret eger en värmeproduktion rum. Dessa värmefenomen äro identiska med de af Peltier upptäckta företeelserna å kontaktstället mellan två metaller, om en elektromotorisk kraft der förefinnes.

Vi vilja nu visa, huru den Poynting'ska åskådningen[1]) eger sin tillämpning äfven på vårt gränslager mellan två olika koncentrerade lösningar af samma elektrolyt. Likasom det Joule'ska värmet motsvaras af utifrån kommande elektrisk och magnetisk energi, så bör det i gränslagret konsumerade värmet hafva sin eqvivalent i sådan energi, men hvilken utstrålar ifrån gränslagret till det omgifvande elektromagnetiska fältet. Vi betrakta med andra ord gränslagret såsom en kondensator med potentialdifferensen π. Kondensatorplattorna utgöras af lagrets gränsytor emot de båda homogena vätskepelarne med de osmotiska trycken p_1 och p_2. De elektriska induktionsrören äro dels ytterst tätt hopträngda i gränslagret, dels böja de sig utåt med ändarne vid plattorna, uttänja sig, ända tills de lägra sig långsåt strömbanans yttre yta. De äro i kontinuerlig rörelse; i stället för de induktionsrör, hvilka sidlänges intränga i strömbanan, utgå ständigt nya ifrån gränslagret, medförande tillhörande magnetiska induktionsrör. Gränslagret är sålunda att förlikna vid en kondensator, som är stadd i urladdning.

Enligt den Faraday-Maxwell'ska åskådningen äro ytor, ifrån hvilka en elektrisk induktion utgår, positivt elektriska; ytor, till hvilka induktionen ankommer, äro deremot negativt elektriska. Om $\mathfrak{D}$ är den emot ledarens yta normala elektriska induktionen, så är

$$\mathfrak{D} = \omega,$$

om ω är elektricitetens yttäthet. Ett enhetsrör innehar alltså i sin begynnelseände en positiv laddning lika med en enhet, i sin slutände en lika stor negativ laddning.

Betrakta vi nu lagrets gränsytor såsom elektroder, så aflemnas vid dem af de ankommande ionerna vissa laddningar. I strömmens riktning passera på tidsenheten $C\alpha\mathfrak{D}_k$ positiva ioner per ytenhet genom hvarje tvärsnitt. En ion behöfver således tiden $\frac{1}{C\alpha\mathfrak{D}_k}$ att passera tvärsnittet, bråkdelen u af en ion (öfverföringstalet) tiden:

$$\frac{u}{C\alpha\mathfrak{D}_k} = \frac{1}{C\alpha(\mathfrak{D}_k + \mathfrak{D}_a)}$$

enligt (11). På denna tid blir således en gramion fri vid katoden, med-

[1]) Poynting behandlar kontakter mellan metall och vätska; Phil. Trans. 1885 II, sid. 291, 292.

förande elektricitetsmängden e. Samma förhållande eger rum vid anoden. På tidsenheten ankomma följaktligen till elektroderna $C\alpha(\mathfrak{V}_k + \mathfrak{V}_a)$ ioner med laddningen $C\alpha e(\mathfrak{V}_k + \mathfrak{V}_a) = \mathfrak{i}$. Denna laddning neutraliseras nu jämt af de per ytenhet ankommande elektriska induktionsrören, hvilka ock äro till antalet $\mathfrak{i}$ och hvilkas slutändar befinna sig vid katoden. Dessa induktionsrör härröra dels ifrån detta gränslager till antalet $\mathfrak{i}_1$, om denna elektromotoriska kraft ensam för sig i strömbanan skulle alstra strömtätheten $\mathfrak{i}_1$, dels till antalet $\mathfrak{i}_2$ ifrån en annan kontakt, enär i en strömbana måste finnas åtminstone två elektromotoriska kontakter, så att hela strömtätheten blir $\mathfrak{i} = \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2$, ifall båda kontakterna antagas verka i samma riktning. De ifrån kontakten 2 till kontakten 1 ankommande rören dela sig vid 1 såluuda, att en kort del intränger mellan lagrets gränsytor, de längre delarne sälla sig till kontaktens egna, i det yttre belägna rör, så att strömtätheten der blir $\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2$. Sjelffallet blir vid en sådan delning af ett rör den ena änden positivt, den andra änden negativt elektrisk.

Ifrån gränslagret utgå $\mathfrak{i}_1$ rör och inkomma $\mathfrak{i}_2$ rör med fältintensitet af motsatt riktning, hvilket tydligen motsvarar lika många utgående rör af samma riktning som de utgående $\mathfrak{i}_1$ rören. Resultatet blir alltså detsamma som om alla $\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2$ rören skulle utgå ifrån ifrågavarande gränslager. Den sålunda förlorade laddningen ersättes ständigt genom den inom gränslagret pågående elektrolysen, som lemnar laddningarna $\pm \mathfrak{i}$, alldeles likasom på yttre sidorna af gränslagret. Den utgående induktionen medför enligt (18) värmemängden $(\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2)\pi_1 = \mathfrak{i}\pi_1$; likaså konsumeras vid den andra kontakten värmemängden $(\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2)\pi_2 = \mathfrak{i}\pi_2$.

Verka två kontakter emot hvarandra, så utsänder den starkare $\mathfrak{i}_1$ rör på tidsenheten, den svagare $\mathfrak{i}_2$ rör, hvilkas i den första kontakten inkommande delar hafva en fältintensitet af samma riktning som rören $\mathfrak{i}_1$. Hela utgående antalet blir alltså endast $\mathfrak{i}_1 - \mathfrak{i}_2$, motsvarande den nu förhanden varande strömtätheten och medförande värmemängden $(\mathfrak{i}_1 - \mathfrak{i}_2)\pi_1 = \mathfrak{i}\pi_1$. Vid den svagare kontakten inkomma $\mathfrak{i}_1$ rör, men utgå $\mathfrak{i}_2$ rör af samma riktning; alltså inkomma $\mathfrak{i}_1 - \mathfrak{i}_2$ rör och produceras värmemängden $(\mathfrak{i}_1 - \mathfrak{i}_2)\pi_2 = \mathfrak{i}\pi_2$. Utanför gränsytorna äro rörens fältintensiteter af motsatta riktningar och medföra alltså laddningarna $\pm(\mathfrak{i}_1 - \mathfrak{i}_2)$, hvilka neutraliseras af de genom elektrolysen transporterade laddningarna.

Vid kontakt mellan två lösningar af olika elektrolyter eller mellan en metall och en lösning af något dess salt ega liknande förhållanden rum. Elektromotoriska kraften i förra fallet har beräknats af Planck 1890 och i senare fallet af Nernst 1889. Då i dessa fall äfven ke-

miska processer försiggå, hvilka konsumera eller leverera värme, behöfver den vid kontakten erforderliga värmemängden icke alltid eller i sin helhet tagas från omgifningen, utan kommer äfven värmet vid de kemiska processerna i betraktande. I några hydrostaplar, exempelvis Daniell's, är det kemiska värmet i sjelfva verket eqvivalent med det värme, som förbrukas af den elektromotoriska kraften (Thomson's regel, framställd af H. v. Helmholtz 1847 och Lord Kelvin 1851). Denna regel håller dock icke streck för alla kombinationer, såsom Edlund först har visat 1869.

Vid beröring mellan metall och vätska uppstår frågan, hvarifrån den laddning härstammar, som är nödvändig att neutralisera laddningen i de inom metallen liggande induktionsrörens ändar. Såsom en följd af den elektrolytiska dissociationsteorin synes man nu böra antaga, att äfven en metallisk ledare innehåller med motsatta elektriciteter laddade materiella delar, elektroner, med förmåga att under den elektriska fältintensitetens inflytande vandra genom ledaren i strömmens riktning eller i den motsatta riktningen. Galvaniska strömmen i en metall skulle således vara en konvektionsström i likhet med strömmen i en elektrolyt. Denna föreställning är utvecklad i den af H. A. Lorentz uppställda elektronteorin. Mera bestämdt uttalar sig Nernst, som framhåller, att ionernas laddning i en elektrolyt kan bero på deras kemiska förening med den positiva och negativa elektronen i en hypotetisk molekyl $\oplus\ominus = \oplus + \ominus$. Dessa molekyler kunna förefinnas till stort antal i en metall och der vara till större delen dissocierade. Den metalliska ledningen vore alltså likartad med den elektrolytiska. Huruvida dessa motsatta elektroner förflytta sig med ungefär lika eller möjligen mycket olika hastigheter återstår att utreda. Företeelserna med katodstrålar synas tala för den åsigt, att det hufvudsakligast är de negativa elektronerna, som i en metall förflytta sig.

Über eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Kohlensäure.

Von

Alb. Vesterberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Der Kohlensäuregehalt im destillierten Wasser und seine Bestimmung.

Als ich anlässlich einer Untersuchung über Titerstellung von Säuren durch metallisches Magnesium[1]) eine genaue Vergleichung des Titers einer Barytlösung mit dem einer Salz- bzw. Schwefelsäure ausführen wollte, machten sich einige Unregelmässigkeiten bemerkbar, die schliesslich in einem beträchtlichen Kohlensäuregehalt des verwendeten destillierten Wassers ihre Erklärung fanden. Es schien mir daher von Interesse, zuzusehen, wie es sich mit dem Kohlensäuregehalt des gewöhnlichen destillierten Wassers verhalten möge, und wie er vermieden werden könnte. Denn kohlensäurehaltiges destilliertes Wasser ist auch für mehrere andre Zwecke, ausser als Lösungsmittel bei acidimetrischen Titrierungen, ungeeignet. So z. B. bei elektrischen Leitfähigkeitsbestimmungen, als Lösungsmittel für Schwermetallsalze, die unter Umständen damit Fällungen von basischen Karbonaten geben, oder für Jodide, deren Lösungen in kohlensäurehaltigem Wasser sich bald durch freies Jod gelblich färben, usf.

Für solche Untersuchungen könnte man zwar die alte Pettenkofersche Methode[2]) verwenden; es schien mir aber doch nach einer schnelleren und bequemeren Methode, die eben für kleine Kohlensäuremengen ein möglichst genaues Resultat geben sollte, ein Bedürfnis vorzuliegen. Und in der Tat gelang es mir, auf Grund von Küsters verdienstvollen und gründlichen Untersuchungen über Titrieren von Alkalihydroxyd in Gegenwart von Alkalikarbonat, eine solche Methode zu finden.

Bei seinen Untersuchungen fand nun Küster[3]), dass alle diejenigen

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie **46**, 81 (1907).

[2]) Fresenius, Anl. zur quant. Analyse. 6. Aufl. I, 440.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 127 (1897).

Verfahren, bei denen die zu titrierende Flüssigkeit von dem mit Baryumchlorid gefällten Karbonat durch Papier abfiltriert wird, infolge von Alkaliabsorption seitens des Papieres zu niedrigen Gehalt an Alkalihydroxyd geben. Die einzige titrimetrische Methode, die in diesem Falle sichere und richtige Resultate gibt, ist nach Küster die von Cl. Winkler angegebene, welche dadurch charakterisiert ist, dass die mit Baryumchlorid in beträchtlichem Überschuss versetzte Lösung (von Alkalihydroxyd + Alkalikarbonat) unter Verwendung von Phenolphtalein ohne Abfiltrieren des Baryumkarbonats direkt mit Säure titriert wird. Nach Küster gibt die Winklersche Methode „absolut richtige Resultate“ und ist dabei zugleich einfacher und bequemer als die übrigen Methoden, „indem alles Auffüllen, Abpipettieren, Abfiltrieren oder Auswaschen fortfällt.“

Das Prinzip der Winklerschen Methode ist offenbar das, dass durch Zusatz von Baryumionen in ausreichender Menge die Löslichkeit des Baryumkarbonats so weit erniedrigt werden kann, dass die gelöste Menge, obgleich sie wegen der ausserordentlichen Verdünnung sehr weitgehend hydrolysiert sein muss, nicht ausreicht, um alkalische Reaktion auf Phenolphtalein hervorzubringen[1]). Sehr beleuchtend in bezug auf die Voraussetzungen sind folgende Versuche von Sörensen und Andersen[2]), welche die Methode neuerdings mit sehr gutem Erfolge verwendet haben zur Lösung der recht delikaten Aufgabe, die äusserst kleinen Mengen von Natriumhydroxyd (bzw. -oxyd) zu bestimmen, die bei Erhitzung von Natriumkarbonat auf 300° oder höher gebildet werden:

1. 0·5 g reines Baryumkarbonat wurde mit 100 ccm Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung zum Kochen erhitzt: starke Rotfärbung, die erst bei Zusatz von 0·6 ccm 10-norm. *HCl* verschwand.

2. Wie voriger Versuch, aber mit Zusatz von 6 g Baryumchlorid: Lösung farblos, wurde aber schon von einem Tropfen 10-norm. *NaOH* gefärbt.

3. Wie voriger Versuch, aber mit nur 0·7 g Baryumchlorid: Lösung in der Wärme rot, nach Erkalten farblos; Rotfärbung durch einen Tropfen 10-norm. *NaOH*.

---

[1]) Küster betrachtet (loc. cit. S. 142) das Phenolphtalein als ein „äusserst empfindliches“ Reagens auf Hydroxylionen. Dass jedoch diese Empfindlichkeit eine begrenzte ist, geht daraus hervor, dass dieser Indikator bekanntlich bei Titrierungen von Ammoniak und andern schwächeren Basen nicht zu gebrauchen ist. Offenbar ist also, um das Rotfärben dieses Indikators zu bewirken, ein messbarer Betrag von Hydroxylionen erforderlich. Doch genügt nach Fels zur Rotfärbung des Phenolphtaleins, dass die Hydroxylionkonzentration auf 10^{-6} steigt (von $10^{-6,9}$ in reinem Wasser). Bei Verwendung von diesem Indikator ist jedenfalls das Verschwinden der Rotfärbung als der richtige Neutralpunkt zu betrachten.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie **44**, 156 (1905).

In einer späteren Abhandlung zeigt Sörensen[1]), dass die Winklersche Methode in dem Falle die sichersten Resultate gibt, wenn die Lösung beim Ausfällen des Baryumkarbonats nur eine ganz kleine Menge an Alkalihydroxyd enthält. Ist dagegen der Gehalt der Lösung an Hydroxyd gross, so erhält man bisweilen (bei Fällung in der Wärme) ein etwas zu niedriges Titrierungsresultat, indem, nach Sörensens Auffassung, etwas basisches Baryumkarbonat zusammen mit dem neutralen niederfällt. Wenn dagegen die Lösung entweder nur neutrales oder daneben saures Alkalikarbonat enthält, kann es (bei Fällung in der Kälte) eintreffen, dass das neutrale Karbonat durch saures verunreinigt wird. Weil nun meine Untersuchung über Kohlensäure im destillierten Wasser und teilweise auch diejenige über Kohlendioxydbestimmung in der Luft schon ausgeführt worden war, als die letztgenannte Abhandlung von Sörensen bekannt wurde, habe ich dabei keine Rücksicht auf sie nehmen können. Dass dennoch meine Methode richtige Resultate ergeben hat, werde ich im folgenden zu zeigen suchen.

Auf Grund von Küsters zitierter Arbeit lag es also nahe anzunehmen, dass der Kohlensäuregehalt im destillierten Wasser durch eine Umkehrung der Winklerschen Methode leicht und sicher zu bestimmen wäre. Die Erfahrung bestätigte diese Annahme und zeigte, dass dieselbe Methode, zweckmässig modifiziert, mit Vorteil Verwendung finden könnte für Kohlensäurebestimmungen im allgemeinen sowohl in Wasser, Luft, Brenngasen, Boden usf. wie in Karbonaten, und bei Studien über Kohlendioxydbildung beim Atmen, Keimung, Verwesung usf., bei Kohlenstoffbestimmung in Karbiden, sowie vielleicht auch in einigen Fällen bei organischen Elementaranalysen. Ich werde im folgenden einige Versuche mitteilen, welche ich bisher über die Verwendbarkeit der Methode ausgeführt habe.

Was zuerst die Bestimmung von Kohlensäure im destillierten Wasser betrifft, so ist das von mir dabei verwendete Verfahren im allgemeinen das folgende gewesen:

250 ccm Wasser werden in einem Messzylinder abgemessen und ohne jedes Umschütteln in einen Erlenmeyerschen Kolben von 300 bis 350 ccm Inhalt eingegossen. Es werden dann 25 ccm Baryumchloridlösung[2]) und 10 ccm Barytlauge (von solcher Konzentration, dass 10 ccm 15 bis 20 mg CO_2 entsprechen = etwa 0·05 mol. $Ba(OH)_2$) zugegossen. Bei sehr starkem Kohlensäuregehalt wird mehr Barytlauge verwendet, so dass immer ein genügender Überschuss daran vorhanden

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 47, 273 (1908).

[2]) 100 g krist. Salz pro Liter Lösung.

ist. Der Kolben wird sogleich mit einem in verdünnter Natronlauge gut gereinigten Kautschukpfropfen geschlossen und dann $^1/_2$ bis 1 Stunde stehen gelassen, während welcher Zeit einigemal umgeschwenkt wird. Zuletzt wird, nach Zusatz von fünf Tropfen Phenolphtaleinlösung[1]), mit Chlorwasserstoffsäure auf Entfärbung titriert. Gegen Ende der Titration darf, wie schon Küster bemerkt hat, die Säure nur tropfenweise und unter fleissigem Umschwenken zugegeben werden, damit die Säure nicht Zeit bekommt auf das ausgefällte Karbonat einzuwirken. Am besten verwendet man eine Bürette mit dickwandigem Kautschukschlauch und Schraubenquetschhahn, der leicht auf langsames Tropfen eingestellt werden kann. Die Auslaufspitze muss so lang sein, dass sie ziemlich tief in den Kolben hineinragt.

Bei kleinen Kohlensäuremengen ist es am bequemsten, zum Titrieren eine Säure, von der 1 ccm genau 1 mg CO_2 entspricht, zu verwenden. Eine solche wird am leichtesten erhalten durch Auffüllen von 45·45 ccm 1-norm. Chlorwasserstoffsäure mit ausgekochtem Wasser bis zu 1 Liter. Die Barytlauge verwahrt man am bequemsten in einer gegen Luftkohlendioxyd geschützten Flasche, welche mit einer automatischen Pipette verbunden ist. Ihr Titer wird durch die genannte Säure so oft als erforderlich festgestellt.

Bei jeder Titrierung alkalischer Flüssigkeiten ist es natürlich sehr wichtig, dass die Atemluft nicht in Berührung mit der zu titrierenden Flüssigkeit kommt. Um das zu vermeiden, müssen der Titrierungskolben und die Bürette so hoch aufgestellt sein, dass man gar nicht in den Kolben direkt hineinatmen kann. Ferner sollten dergleichen Titrierungen nicht in offenen Bechergläsern, sondern in Kolben oder Flaschen angemessener Grösse vorgenommen werden. Wenn man nur diese Massnahmen beobachtet und die Titrierung mit der nötigen Schnelligkeit ausführt, übt der Gehalt der gewöhnlichen Luft an Kohlendioxyd nur einen unbedeutenden Einfluss auf das Resultat aus (vgl. unten S. 559).

Folgende Versuche zeigen, dass selbst grosse Variationen in der Menge zugesetzten Baryumchlorids, sowie im Zeitaufwande vor dem Titrieren die Resultate nicht wesentlich beeinflussen.

Titrieren nach $^1/_2$ Stunde:

$BaCl_2$	10	20	50	100 ccm Lösung
CO_2 in 250 ccm Wasser	5·65	5·73	5·60	5·70 mg

Bei 10 ccm Baryumchloridlösung:

Titrieren nach	$^1/_2$	4	48 Stunden
CO_2	3·27	3·29	3·27 mg

[1]) 1 g Phenolphtalein + 50 ccm Alkohol + 50 ccm Wasser.

Bei 20 ccm Baryumchloridlösung:

Titrieren nach	½	2	20		Stunden
CO_2	2·13	2·10	2·15	2·14	mg

Ich lasse hier einige Kohlensäurebestimmungen nach genannter Methode in verschiedenen Proben von destilliertem Wasser folgen:

a. Wasser, zu verschiedenen Zeiten im chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts Ultuna destilliert:

18.7; 23·0; 13·15; 22·7; 17·2 mg CO_2 pro Liter.

b. Wasser aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala: 36·0 mg CO_2 pro Liter.

c. Wasser aus einer Apotheke in Upsala: 62·0 mg CO_2 pro Liter.

d. Wasser aus dem chemischen Laboratorium der Stockholmer Hochschule: 18·2 mg CO_2 pro Liter.

Schon von Hause aus war es klar, dass diese beträchtlichen Gehalte an Kohlensäure keineswegs ihren Grund darin haben konnten, dass das Wasser sowohl während der Destillation als bei der Aufbewahrung Kohlendioxyd aus der Luft aufnehmen kann. Denn sogar bei einem so hohen Gehalt der Luft an Kohlendioxyd wie 0·1 % (Vol.) enthält Wasser, das damit bei 15° und Normaldruck in Gleichgewicht ist, nur 1 ccm oder 1·8 mg pro Liter. Die gefundenen, 8 bis 35 mal grösseren Kohlensäuregehalte der untersuchten Wasserproben müssen also aus der freien oder locker gebundenen Kohlensäure des Rohwassers stammen. Nun wird die freie Kohlensäure beim Kochen leicht ausgetrieben (annähernd wenigstens) und auch die Bikarbonate des Wassers werden dabei nach einiger Zeit in neutrale Karbonate umgebildet. Man sollte also meinen, dass es eine leichte Aufgabe sei, nach Abtrennen der zuerst übergehenden Anteile, Wasser mit höchstens 2·0 mg CO_2 pro Liter darzustellen. Dass dennoch dem nicht so ist, zeigt folgender Destillationsversuch:

Ein gewöhnlicher, eingemauerter kupferner Destillationskessel wurde mit Wasserleitungswasser beschickt. Während der Destillation wurden Proben des Destillats sowohl im Anfange wie nach ½, 1 und 1½ Stunden entnommen. Zwischen jeder Probe waren etwa 5 bis 6 Liter überdestilliert, und bei der letzten Probenahme war das Wasser im Kessel so weit gesunken, dass die Destillation nicht weiter getrieben werden konnte. In den vier Proben wurden folgende Gehalte an Kohlensäure gefunden:

Beim Anfang der Destillation	Nach ½	1	1½ Stunde
etwa 74	34·7	34·4	24·9 mg CO_2 pro Liter.

Das erste Destillat war also sehr stark kohlensäurehaltig, aber auch später behielt das Destillat einen ganz unerwartet hohen und bemerkenswert konstanten Kohlensäuregehalt. Wenn dieser aus den Bikarbonaten des Rohwassers stammte, dürfte derselbe, nachdem das Wasser einige Zeit gekocht hatte, ziemlich schnell abnehmen müssen. Eine wahrscheinliche Erklärung der während der ganzen Destillation andauernden Kohlensäureentwicklung finde ich in dem ziemlich bedeutenden Magnesiagehalt des Leitungswassers: etwa 30 mg *MgO* pro Liter. Man kann sich die Sache so vorstellen: Das Magnesiumbikarbonat des Rohwassers wird sich schon beim Anfang der Destillation ziemlich bald in neutrales Salz umwandeln, letzteres aber setzt sich seinerseits unter Verlust von Kohlensäure langsam in basisches Karbonat (vgl. „Magnesia alba") um. An der andauernden Kohlensäureentwicklung kann vielleicht auch das im Kesselstein befindliche, aus früheren Destillationen stammende Magnesiumkarbonat teilnehmen.

Das Leitungswasser sowohl in Ultuna wie in Upsala ist ein Grundwasser von bedeutender Karbonathärte, etwa 135 mg *CaO* pro Liter. Künftige Untersuchungen an verschiedenen Orten mögen entscheiden, inwieweit man aus karbonatärmerem Rohwasser leichter ein kohlensäurearmes, bzw. kohlensäurefreies destilliertes Wasser bekommt. Ich will hierzu nur bemerken, dass ich in Stockholm, wo das Leitungswasser aus ziemlich weichem Binnenseewasser stammt, ein paarmal destilliertes Wasser angetroffen habe, das sich qualitativ als fast kohlensäurefrei gezeigt hat.

2. Bestimmung von Kohlensäure in Karbonaten und in karbonathaltigen Gemischen.

Um die Zuverlässigkeit der oben angegebenen Titrierungsmethode zu kontrollieren, war es natürlich notwendig, sie an genau bekannten Kohlensäuremengen zu prüfen. Um das zu erzielen, habe ich abgemessene Mengen einer Natriumkarbonatlösung bekannter Konzentration mit Salzsäure zersetzt, und die durch Kochen ausgetriebene Kohlensäure in titrierter, baryumchloridhaltiger Barytlauge absorbiert und dann mit Salzsäure titriert.

Wie ich später fand, bedient sich schon Tacke[1]) bei seiner Methode, freie Humussäuren in Moorböden zu bestimmen, der Winklerschen Titrationsmethode. Er absorbiert aber die durch die Humus-

[1]) König, Die Untersuchung landwirtschaftl. und gewerbl. wichtiger Stoffe. 2. Aufl. S. 85. Ganz neuerdings hat auch Theodor, Zeitschr. f. analyt. Chemie **47,** 151 (1908) ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure in Karbonaten usf. vorgeschlagen.

säuren aus Calciumkarbonat ausgetriebene Kohlensäure in $^{1}/_{5}$-norm. Natronlauge, deren Alkaligehalt acidimetrisch unter Verwendung von Methylorange bestimmt worden ist. Hierin liegen aber zwei Fehlerquellen. Erstens ist wohl Natronlauge nur in den seltensten Fällen ganz kohlensäurefrei, dann zeigen die zwei Indikatoren, Methylorange und Phenolphtalein, nach Küster u. a. nicht ganz denselben Neutralpunkt an. Vielmehr müssen bei solchen genaueren Bestimmungen sowohl Titerstellung der zur Absorption verwendeten Lauge, wie die schliessliche Endtitration der karbonathaltigen Lauge mit einem und demselben Indikator und zwar Phenolphtalein geschehen. Und wenn man noch dazu für die Absorption Barytlauge anstatt Natronlauge verwendet, so fällt eine sonst oft nötige Korrektion für einen eventuellen Kohlensäuregehalt der Lauge fort. Auch in andern Hinsichten glaube ich, dass das unten beschriebene Verfahren einige Vorteile bieten dürfte.

Einige Schwierigkeit bot es bei meinen Versuchen zuerst einen zweckmässigen Absorptionsapparat zu finden, der einerseits Garantie für vollständige Absorption bietet und anderseits für die Titrierung leicht und quantitativ entleert werden kann. Der bei organischen Elementaranalysen usw. meist verwendete Geisslersche Kaliapparat und ähnliche waren offenbar in keiner dieser Hinsichten befriedigend. Dagegen habe ich bei kleineren Kohlensäuremengen (bis zu etwa 50 mg CO_2) mit einer Ekmanschen 10-Kugelvorlage sehr gute Resultate erhalten. Die Anordnung bei diesen Kontrollversuchen geht aus der folgenden Fig. 1 hervor:

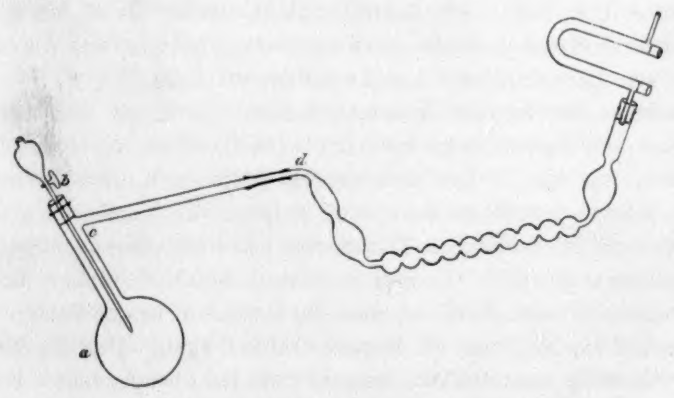


Fig. 1.

a ist ein Fraktionierkolben von etwa 100 ccm Inhalt mit weitem (7—8 mm) und wenigstens 30 cm langem Ansatzrohr, welches nur etwa 2 cm vom oberen Ende des Kolbenhalses angebracht ist, damit der

Kautschuckpfropfen *b* fast bis zum Ansatzrohre eingeschoben werden kann. Dieser Pfropfen trägt, wie es die Figur zeigt, einen Hahntrichter, dessen Kugel etwa 15 ccm fasst. Der Kolben wird in einen bei *c* angebrachten Halter in der Weise eingespannt, dass das Ansatzrohr schräg aufwärts gerichtet ist, so dass es gleichzeitig als Tropfenfänger und Rückflusskühler wirkt.

Eine Kohlensäurebestimmung mit diesem Apparate wird folgendermassen ausgeführt. In den Kolben *a* wird die abpipettierte Lösung (bzw. die eingewogene feste Substanz) nebst so viel Wasser eingeführt, dass das ganze etwa 40 ccm ausmacht. Nur bei äusserst genauen Analysen braucht man dann das kleine Luftvolumen im Kölbchen durch kohlendioxydfreie Luft zu verdrängen. Den Hahntrichter beschickt man mit etwa 5 ccm Wasser und 1 ccm Chlorwasserstoffsäure (von 1·12 spez. Gew., welche Menge 0·38 g $CaCO_3$ entspricht). Das Trichterrohr, welches zweckmässig unten in eine feine Spitze ausgezogen ist, ist vor dem Einpassen des Trichters mit Wasser zu füllen, damit der Gegendruck in der Kugelvorlage leichter überwunden werde. Durch einen kurzen Kautschuckschlauch wird das etwas zugespitzte Ende des Ansatzrohres mit der Kugelvorlage verbunden. Das andre Ende der Kugelvorlage ist mit einem Natronkalkrohr zu versehen. Die Beschickung der Vorlage mit baryumchloridhaltiger Barytlauge ist so zu bemessen, dass einerseits die Barytlauge, die natürlich genau abgemessen werden muss, wenigstens dem Doppelten der zu erwartenden Kohlensäuremenge entspricht, anderseits die gesamte Lösung, welche alle 10 Kügelchen ausfüllen soll, in bezug auf $Ba(OH)_2$ nicht stärker als $^1/_{20}$-norm. wird. Bei meinen Versuchen fasste die Kugelvorlage 50 ccm, und die Lösung enthielt von Baryumchlorid 1 g (kristallisiertes Salz).

Nachdem der Apparat zusammengesetzt worden ist, und man sich von seiner Dichtigkeit überzeugt hat[1]), wird die Säure aus dem Trichter zugelassen, was hier, wo es sich nur um kleinere Kohlensäuremengen handelt, schnell geschehen kann, weil anfangs die Kohlensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Das Trichterrohr wird ein paarmal mit einigen ccm Wasser ausgespült. Dann erhitzt man den Kolbeninhalt langsam zum Kochen, mit der Vorsicht, dass die Gasblasen in der Vorlage nicht schneller gehen, als man sie bequem zählen kann. Um die Kohlensäure vollständig auszutreiben, braucht man bei obengenannter Flüssigkeitsmenge das Kochen nur 5 bis 10 Minuten fortzusetzen. Um dabei die Barytlauge in der Vorlage nicht zu erhitzen, was nach Sörensen

[1]) Ein Vorteil des Apparates ist es gewiss, dass er nur zwei Verbindungsstellen hat, wo überhaupt Undichtigkeit vorkommen kann.

ein Mitausfällen von basischem Baryumkarbonat herbeiführen könnte, genügt es völlig, das Ansatzrohr des Kolbens mit Fliesspapier zu umwickeln, und das Papier durch Aufspritzen von Wasser feucht zu erhalten. Die ganze Prozedur, vom Zusatz der Säure gerechnet, nimmt für gewöhnlich nicht mehr als etwa 20 Minuten in Anspruch. Zuletzt saugt man mit etwa 2 bis 300 ccm kohlendioxydfreier Luft den kleinen, vielleicht im Kölbchen verbliebenen Rest von Kohlensäure in die Vorlage über.

Die Zurücktitrierung der Barytlauge durch Chlorwasserstoffsäure darf nicht eher vorgenommen werden, als bis das gefällte Baryumkarbonat kristallinisch geworden ist, und die Lösung sich zu klären begonnen hat. Bei meinen Versuchen mit kleineren Kohlensäuremengen ist das immer der Fall gewesen, nachdem die Flüssigkeit in der geschlossenen Vorlage $^1/_2$ bis 1 Stunde gestanden hat. Sie wird dann schnell in einen weithalsigen Erlenmeyer übergeführt und unmittelbar, wie früher angegeben, mit Chlorwasserstoffsäure titriert. Das Entleeren der Vorlage geschieht so, dass man dieselbe mit noch aufsitzendem Natronkalkrohr über den Erlenmeyer in senkrechte Lage bringt, so dass die Flüssigkeit durch das Rohr *d* ausfliesst. Dann hält man die Vorlage wieder wagerecht, nimmt den Pfropfen mit dem Natronkalkrohr weg und spült die Vorlage zwei- bis dreimal mit ausgekochtem Wasser in den Kolben aus. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass das Entleeren der Vorlage in dieser Weise geschehen kann, ohne dass das Kohlendioxyd der Luft einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Titrierung ausübt. Und um diesen Einfluss möglichst vollständig zu eliminieren, habe ich bei Bestimmung des Titers der Barytlauge so verfahren, dass sie in die Vorlage abpipettiert und darin mit Baryumchloridlösung und Wasser versetzt wurde. Nachdem die Vorlage einige Zeit verschlossen gestanden hatte, wurde der Inhalt, wie oben beschrieben, ausgegossen und titriert.

Die für die Kontrollanalysen verwendete Natriumkarbonatlösung wurde folgendermassen bereitet. Von reinem, bei etwa 300° getrocknetem Natriumkarbonat wurde eine 1·250 g CO_2 entsprechende Menge eingewogen und in ausgekochtem Wasser zu 250 ccm gelöst. Zur Kontrolle wurden hiervon 25 ccm mit 60 ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorwasserstoffsäure gekocht und mit Barytlauge zurücktitriert: gefunden 0·1248 g CO_2 anstatt ber. 0·1250 g.

Die Resultate meiner Kontrollanalysen mit dieser Lösung finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Sodalösung ccm	Entsprechend CO_2 mg	Verwendete Barytlauge entsprechend $^1/_{10}$-norm.	Zurücktitriert durch $^1/_{10}$-norm.	Gefundene CO_2 mg
10	**50·0**	44·46 ccm	21·75 ccm	**49·96**
50[1]	**50·0**	44·04 „	21·60 „ [2]	**49·4**[2]
10	**50·0**	44·05 „	21·39 „	**49·85**
25[1]	**25·0**	22·00 „	10·59 „	**25·1**
10[1]	**10·0**	15·51 mg CO_2	5·31 mg CO_2	**10·2**
5[1]	**5·0**	15·31 „	10·28 „	**5·03**

Diese Versuche dürften zeigen, dass die Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen nach dieser Methode genauer, sowie auch einfacher (sowohl in bezug auf Apparate wie Ausführung) gemacht werden können, als es nach der gewöhnlichen Methode (Auffangen und Wägen im Kaliapparate) wohl möglich ist.

Auch grössere Kohlensäuremengen dürften nach derselben Methode bestimmt werden können, wenn man den grösseren Teil der Absorptionslauge in eine Waschflasche gibt und diese zwischen Kolben und Kugelvorlage einschaltet. In der Waschflasche wird dann die Hauptmenge des Kohlendioxydes absorbiert, der Rest in der Kugelvorlage, die mit dem kleineren Teil der Lauge beschickt worden ist. Die Titrierung wird zweckmässig in der Waschflasche vorgenommen, nachdem man den Inhalt der Vorlage in sie übergespült hat. Dagegen ist es aus mehreren Gründen nicht rätlich, für Absorption grösserer Kohlensäuremengen sich konzentrierterer Barytlauge zu bedienen, als ich es bei obigen Versuchen verwendet habe, d. h. höchstens eine $^1/_{20}$-norm., von der 100 ccm 0·11 g CO_2 entsprechen.

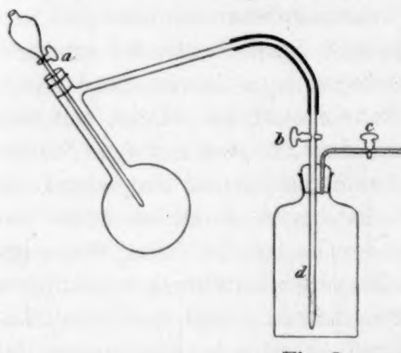


Fig. 2.

Versuche mit letzterer Anordnung habe ich jedoch nicht ausgeführt, weil ich bald fand, dass man durch Verwendung einer evakuierten Flasche als Vorlage die Methode noch mehr vereinfachen und zudem auch für grössere Mengen Kohlendioxyd verwendbar machen konnte.

Die Apparatanordnung in diesem Falle geht aus Fig. 2 hervor.

[1]) Bei diesen Versuchen wurde eine im Verhältnis 1 : 5 verdünnte Sodalösung verwendet.

[2]) Wahrscheinlich ein wenig übertitriert!

Wie man sieht, besteht die Vorlage ganz einfach aus einer gewöhnlichen Glasflasche (von etwa 600 ccm), in deren Halse durch einen gut schliessenden Kautschuckpfropfen, oder besser durch Glasschliff, zwei Glasrohre eingepasst sind. Diese sind entweder mit Glashähnen oder mit dickwandigen Kautschuckschläuchen (Vakuumschläuchen) und Schraubenquetschhähnen versehen. Das gerade Rohr, welches oben wie unten etwas zugespitzt ist, wird durch Vakuumschlauch mit dem Ansatzrohre des Zersetzungskolbens verbunden.

Die Verwendung des Apparats ist die folgende: Nachdem die Substanz nebst etwa 40 ccm Wasser in das Kölbchen eingeführt und der Apparat zusammengefügt worden ist, saugt man einige Zeit kohlendioxydfreie Luft hindurch. Dann wird die Vorlageflasche mit der nötigen Menge an Barytlauge, Baryumchlorid und Wasser beschickt, wieder eingefügt und durch das Rohr *c* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Man evakuiert jetzt den ganzen Apparat auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Atm., was mit einer guten Pumpe in wenigen Minuten zu erreichen ist. Indessen wird das Trichterrohr mit der nötigen Menge Chlorwasserstoffsäure (je nach der Quantität des Karbonats, 1 bis 2 ccm Säure, spez. Gew. 1·12, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt) beschickt. Nach vollendeter Evakuierung wird der Hahn bei *c* genau geschlossen und die Säure durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *a* langsam zutropfen gelassen. Das Trichterrohr spült man, ohne dabei Luft in das Kölbchen einzulassen, einige Male mit einigen ccm Wasser aus. Der Kolbeninhalt wird dann durch ein sehr kleines Flämmchen langsam zum Kochen erhitzt. Weil bei dem niedrigen Drucke die Kohlensäure leichter ausgetrieben wird, genügt es, die Flüssigkeit etwa 5 Minuten im Kochen zu erhalten. Zuletzt wird, nachdem das Trichterrohr mit einem Kohlensäureabsorptionsrohr verbunden und die Flamme gelöscht worden ist, durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *a* kohlensäurefreie Luft in den Apparat eingelassen, wodurch ein eventueller Kohlensäurerest im Zersetzungskölbchen automatisch in die Vakuumvorlage eingesaugt wird. Dann wird der Hahn *b* geschlossen, die Vorlage vom Kölbchen getrennt, umgeschwenkt und zum Titrieren stehen gelassen. Vor dem Titrieren, welches direkt in der Vorlageflasche vorgenommen wird, muss natürlich das Rohr *d* innen und aussen mit Wasser abgespült werden.

Es ist schon bemerkt worden, dass die Titration nicht eher vorgenommen werden darf, als bis sich die Lösung zu klären begonnen hat. Bei kleinen Kohlensäuremengen ist das immer nach $^1/_2$ bis 1 Stunde der Fall gewesen, bei grösseren kann es längere Zeit dauern. Titriert

man dagegen, während die Flüssigkeit noch milchig getrübt ist, so bekommt man zu niedrige Resultate, weil dann das amorphe (oder sogar kolloidale) Baryumkarbonat beim Titrieren mit der Säure reagiert, so dass der Säureverbrauch zu hoch ausfällt. So erhielt ich bei einer Analyse von 0·5 g Calciumkarbonat, wenn die Titrierung absichtlich in der noch stark milchigen Lösung vorgenommen wurde, 42·9 anstatt 43·94 % CO_2. Wenn dagegen die Titration erst nach Kristallinischwerden des Baryumkarbonats, das unschwer zu erkennen ist, ausgeführt wird, bekommt man, wie folgende Versuche zeigen, immer ganz befriedigende Resultate. Weitere Versuche mögen entscheiden, ob man das Kristallinischwerden des Karbonats durch gelindes Erwärmen beschleunigen darf, ohne befürchten zu müssen, dass hierdurch, wie bei Sörensens obengenannten Versuchen, basische Baryumsalze mit ausfallen. Eben um diese Fehlerquelle zu vermeiden, habe ich bei meinen Versuchen das Ausfällen des Baryumkarbonats immer bei gewöhnlicher Temperatur und in Lösungen mit nur 1 bis 2 % Baryumchlorid[1]) vor sich gehen lassen, während Sörensen 3·7 % verwendet. Auch habe ich absichtlich die Absorptionsflüssigkeit auf einen Barytgehalt von höchstens $^1/_{20}$-norm. verdünnt.

Die folgenden Versuche sind mit reinem Calciumkarbonat ausgeführt worden:

Einwage	Barytlauge i. d. Vorlage entspr. $^1/_{10}$-norm.	Zurücktitr. d. Salzsäure $^1/_{10}$-norm.	CO_2 Gef.	CO_2 Ber.
0·1920 g $CaCO_3$	44·20 ccm	5·85 ccm	43·94 %	43·94 %
0·2816 „ „	67·08 „	10·62 „	44·11 „	„
0·5027 „ „	113·11 „	13·01 „	43·81 „	„
0·4897 „ „	110·60 „	12·44 „	44·10 „	„

Aus vorstehender Untersuchung dürfte hervorgehen, dass Bestimmung von Kohlensäure in Karbonaten und karbonathaltigen Gemischen (z. B. Boden, Mergel usw.) durch Titrierung nach Cl. Winckler, unter Verwendung von Ekmanscher Zehnkugelvorlage oder noch besser einer Vakuumvorlage, eine ebenso zuverlässige wie einfache Methode ist, deren man sich mit Vorteil, statt der Wägung der Kohlensäure nach Absorption in einem Kaliapparate, bedienen kann.

Die Verwendung der „Vakuumvorlage“ bringt die folgenden Vorteile mit sich:

1. Das Auskochen der Kohlensäure geschieht leichter beim niedrigen Drucke.

[1]) Auf kristallisiertes Salz berechnet.

2. Jede Gefahr, Kohlensäure infolge unvollständiger Absorption zu verlieren, ist ausgeschlossen, weil die Vorlage bis zum Titrieren geschlossen bleiben kann. Die Zersetzung des Karbonats kann daher auch schneller geschehen wie bei Verwendung offener Absorptionsapparate.

3. Die Überführung des letzten Kohlensäurerestes in die Vorlage geschieht automatisch beim schliesslichen Lufteinsaugen.

4. Die störende Einwirkung der Luftkohlensäure beim Titrieren ist auf ein Minimum reduziert, weil die Titrierung unmittelbar in der Vorlage geschieht, so dass jedes Umfüllen der Flüssigkeit in andre Gefässe unnötig wird.

5. Der für eine Kohlensäurebestimmung nötige Apparat[1]) ist sehr einfach und kann auch für Absorption und Bestimmung andrer gasförmiger Stoffe, z. B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd Verwendung finden.

3. Bestimmung von Kohlensäure in natürlichen Gewässern.

a. Die „freie und halbgebundene Kohlensäure."

Wegen der grossen Wichtigkeit, welche die Bestimmung von Kohlensäure in den gewöhnlichen natürlichen Gewässern[2]) besitzt, sowohl in agrikulturchemischer und geologischer wie auch in technischer Hinsicht (z. B. beim Weichmachen von Kesselspeisewasser), machte ich schon vor mehreren Jahren den Versuch, die Winklersche Titrationsmethode für Kohlensäurebestimmungen im hiesigen Leitungswasser zu verwenden, stiess aber dabei auf die folgende Schwierigkeit. Als beim Zurücktitrieren mit Chlorwasserstoffsäure und Phenolphtalein die Flüssigkeit schon farblos geworden war, zeigte es sich, dass dieselbe bald wieder spontan sich mehr und mehr rötete. Und diese Erscheinung wiederholte sich mehrmals, obgleich jedesmal mit abnehmender Geschwindigkeit, wenn die Flüssigkeit aufs neue mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert wurde, so dass ein bestimmter Neutralpunkt nicht festgestellt werden konnte. Offenbar war das aus dem Wasser beim Zusatz der Barytlauge ausgefällte Magnesiumhydroxyd in einen so schwerlöslichen und wenig reaktionsfähigen Zustand übergegangen, dass es nicht scharf genug titriert werden konnte. Dass dagegen ganz frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefel-

[1]) Die Firma Paul Altmann, Berlin, hat es übernommen, den Apparat nach meinen Angaben herzustellen.

[2]) Ich sehe im folgenden sowohl von den eisenreichen wie von den alkalischen, alkalikarbonathaltigen Mineralwässern ab.

säure und Phenolphtalein ohne wesentliche Schwierigkeiten titriert werden kann, habe ich früher[1]) nachgewiesen.

Nun zeigte sich beim Zusatz von Baryumchlorid und Baryumhydroxyd zum Wasser, dass die im ersten Augenblicke fast kolloidal aussehende Fällung sehr bald flockig und voluminös wurde, um sich nach wenigen Minuten schwer und deutlich kristallinisch zu Boden zu setzen. Und wenn nun die Titration ziemlich bald (etwa $^1/_2$ Stunde) nachher ausgeführt wurde, war das „Nachröten" weit weniger ausgeprägt, als bei meinen ersten Versuchen, bei denen ich absichtlich erst viele Stunden nach dem Zusatz der Reagenzien titriert hatte. Aber obgleich es also nicht unmöglich war, beim Titrieren einen merkbaren, wenn auch nicht gerade scharfen Umschlag zu erhalten, schien es doch wünschenswert, entweder die Ausfällung des Magnesiumhydroxyds ganz zu verhindern, oder es wenigstens in einem scharf titrationsfähigen Zustande auszufällen.

Bei Pettenkofers[2]) Methode für Bestimmung von freier und halbgebundener Kohlensäure in natürlichen Gewässern wird bekanntlich die Ausfällung des Magnesiumhydroxyds durch Zusatz von Ammoniumchlorid verhindert. Aber abgesehen davon, dass Ammoniumsalze ja die Verwendung von Phenolphtalein als Indikator und damit auch die Winklersche Titrationsmethode verbieten, so ist neuerdings Bruhns[3]), welcher durch eine besondere Titrationsanordnung die Pettenkofersche Methode zu verbessern und zu vereinfachen gesucht hat, bei Untersuchung von magnesiumhaltigen Gewässern, nach Zusatz von Ammoniumchlorid, zu „Unregelmässigkeiten, ja zuweilen zu absurden Resultaten" gekommen.

Ich versuchte daher durch Zusatz von Rohrzucker das Magnesiumhydroxyd in reaktionsfähigem Zustande zurückzuhalten. Zwar ist Magnesiumsaccharat, in Gegensatz zu Monocalciumsaccharat, in Wasser unlöslich, es löst sich jedoch einigermassen in Lösungen von Calciumsaccharat, so dass Rohrzucker infolgedessen nicht zur Trennung des Calciumhydroxyds vom Magnesiumhydroxyd benutzt werden kann[4]). Es war nun nicht unwahrscheinlich, dass auch Baryumsaccharat eine ähnliche lösende Wirkung auf Magnesiumsaccharat ausüben würde,

---

[1]) Siehe: Über Titerstellung von Säuren durch metallisches Magnesium. Loc. cit. S. 86.

[2]) Fresenius, Anleitung usw., I, 440.

[3]) Bruhns, Über die Kohlensäurebestimmung in Wässern. Zeitschr. f. anal. Chemie **45**, 473 (1906).

[4]) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 2. Aufl. S. 773. (1895).

und in der Tat bekam ich bei Titration in Gegenwart von Rohrzucker teils einen schärferen Umschlag, teils, wie folgende Versuche zeigen, einen niedrigeren und daher wahrscheinlich richtigeren Gehalt an Kohlensäure, wie ohne Verwendung von Zucker.

Mein Verfahren ist das folgende gewesen:

200 ccm Wasser werden in einem Erlenmeyer aus Jenaglas [300 ccm Inhalt[1])] mit 20 bis 30 ccm Baryumchloridlösung versetzt, in der zuvor etwa 10 g Rohrzucker gelöst worden ist. Dann wird von titrierter Barytlauge so viel zugegeben, dass dieselbe in einigem Überschuss vorhanden ist. Der Kolben wird sogleich mit einem Kautschukpfropfen verschlossen. Bei meinen Versuchen war nach etwa 5 bis 10 Minuten, wenn während dieser Zeit einigemal umgeschwenkt wurde, die Fällung in deutlich kristallinische Form übergegangen; doch ging die Umwandlung bei Gegenwart von Zucker merkbar langsamer vor sich als ohne. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde kann titriert werden.

Im Leitungswasser zu Ultuna habe ich zu verschiedenen Zeiten folgende Gehalte an freier und halbgebundener Kohlensäure nach obiger Methode gefunden, und zwar *a* mit, *b* ohne Zusatz von Rohrzucker.

a	117·5	118·5	—	114·5	112·5	115·0	mg CO_2 pro Liter
b	—	122·0	124·0	119·0	123·2	118·0	„ „ „ „

Des weiteren zeigte es sich, dass Zusatz von 20 oder 50 ccm Baryumchloridlösung dieselben Resultate gaben, während 10 ccm zu wenig war, um eine Titration nach Winkler zu ermöglichen. Es löste sich nämlich im letzteren Falle der grössere Teil der Fällung während der Titration wieder auf, ehe die Lösung farblos ward, der Säureverbrauch wurde unsinnig gross, und der Umschlag sehr unbestimmt.

Nun wäre es gewiss wünschenswert, wenn die Richtigkeit des Titrationsverfahrens in Gegenwart von Rohrzucker direkt geprüft werden könnte. Es ist mir aber kein direktes und sicheres Verfahren bekannt, nach dem eine solche Prüfung vorzunehmen wäre, wenn das Wasser, wie es hier der Fall ist, einen nicht unbedeutenden Gehalt an Magnesium besitzt. Und eben solche Fälle dürften sehr oft vorkommen, denn es gibt wohl selten ein Wasser, das so wenig magnesiahaltig ist, dass man bei dessen Titration ganz davon absehen kann.

Zuletzt mag bemerkt werden, dass bei Titrierung von humussäurehaltigem Wasser die Humussäure zusammen mit dem Calciumkarbonat ausgefällt und bestimmt wird.

---

[1]) In Rücksicht auf die Luftkohlensäure darf man natürlich den Kolben nicht unnötig gross wählen.

b. Bestimmung der freien Kohlensäure sowie der Karbonathärte eines Wassers.

Die einfachste Methode zur Bestimmung der freien Kohlensäure eines Wassers ist die indirekte, d. h. als Unterschied zwischen der „freien und halbgebundenen" Kohlensäure einerseits und der „halbgebundenen" anderseits. Diese aber, d. h. die Hälfte der als Bikarbonat vorhandenen Kohlensäure, ist aus dem Gehalt an Calcium- und Magnesiumkarbonat oder die sogenannte temporäre oder Karbonathärte zu berechnen. Um nun letztere zu bestimmen, ist man bisher für gewöhnlich so verfahren, dass, nachdem das Wasser $^1/_2$ bis 1 Stunde gekocht und die dabei ausgefällten Calcium- und Magnesiumkarbonate abfiltriert worden sind, im Filtrate die „bleibende" Härte bestimmt wird[1]). Es ist aber einleuchtend, dass diese Methode keine genaue sein kann, indem die Ausfällung des Calcium- und Magnesiumkarbonats unter den genannten Umständen keine vollständige ist. Denn bei den grossen Verdünnungen, bei denen man hier im allgemeinen zu arbeiten hat, ist die Löslichkeit des Calcium- und besonders des Magnesiumkarbonats keineswegs zu vernachlässigen.

Nun ist nach den zuverlässigsten Bestimmungen (von Schlösing) die Löslichkeit des Calciumkarbonats in reinem Wasser bei 16°: 13·1 mg pro Liter. Schon hierdurch kann also unter Umständen eine Bestimmung der Karbonathärte um 0·73 Härtegrade[2]) zu niedrig ausfallen. Und was dann die Ausfällung des Magnesiumkarbonats betrifft, so können von dem Karbonat $MgCO_3 + 3H_2O$ nach Engel bei 12° nicht weniger als 970 mg pro Liter gelöst werden. Wie gross die Löslichkeit andrer Formen des Magnesiumkarbonats sein kann, ist nicht bekannt, sowie es auch nicht untersucht sein dürfte, in welcher Form von mehr oder weniger basischen Karbonaten (vgl. oben S. 556) und wie vollständig Magnesium aus einer magnesiumbikarbonathaltigen Lösung beim Kochen gefällt wird; aber wahrscheinlich wird Magnesium hierbei weniger vollständig gefällt wie Calcium.

Hierzu kommt, teils dass die Löslichkeit des Calciumkarbonats in kochendem Wasser wahrscheinlich grösser ist als bei gewöhnlicher Temperatur, teils, dass Wasser beim Kochen mit Calciumkarbonat, wegen der bedeutenden Hydrolyse[3]) mehr von diesem Salze lösen muss als es seiner

[1]) Fresenius, Anleitung usw. II, 85. — Neuerdings wird die Karbonathärte bisweilen auch durch direktes Titrieren des Wassers mit Säure ermittelt. Natürlich werden aber hierbei auch andre alkalisch reagierende Salze, vor allem die wohl nie fehlenden Silikate, zusammen mit den Erdalkalikarbonaten, bestimmt.

[2]) CaO in Grammen pro Hektoliter Wasser.

[3]) Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 28 (1900) berechnet die Hydrolyse einer gesättigten Calciumkarbonatlösung zu 83·4%.

eigentlichen Löslichkeit entspricht. Eine gesättigte Lösung von Calciumkarbonat muss nämlich beim Kochen bald die durch Hydrolyse freigemachte Kohlensäure abgeben, und kann dann weitere Mengen des Karbonats lösen.

Wenn man sich nun die genannten Fehlerquellen bei Bestimmung der Karbonathärte eines Wassers nach der gewöhnlichen Methode vergegenwärtigt, sieht man leicht ein, dass die Lehre vom Löslichkeitsprodukte ein äusserst einfaches und wirksames Mittel bietet, um die Ausfällung der Karbonate praktisch vollständig zu machen, ein Mittel, das jedoch meines Wissens in diesem Falle noch nicht versucht worden ist, nämlich Zusatz von Calciumionen in grösseren Mengen. Dadurch muss, wie aus Sörensens früher angeführten Versuchen über Baryumkarbonat (S. 552) geschlossen werden kann, das Calciumkarbonat so vollständig ausgefällt werden, dass die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert. Aber auch das gelöste Magnesiumkarbonat muss sich hierbei in Calciumkarbonat umsetzen und als solches ausgefällt werden. Zwar kann man dann (nach Zusatz von Calciumchlorid) nicht, wie bisher üblich, die „bleibende" Härte im Filtrate von Calciumkarbonat bestimmen, aber dieses kann vorteilhaft durch eine direkte Bestimmung der Karbonathärte nach folgender alkalimetrischen Methode ersetzt werden.

Das Verfahren für Bestimmung der Calcium- und Magnesiumgehalte, oder der Karbonathärte eines Wassers, wird hierdurch das folgende:

300 ccm Wasser werden in einem geräumigen Jenakolben mit 30 ccm Calciumchloridlösung[1]) versetzt und dann $^1/_2$ Stunde gekocht. Schon ehe das Wasser ins Kochen kam, begann bei meinen Versuchen die Ausfällung des Calciumkarbonats, während ohne Zusatz von Calciumchlorid die Ausfällung, erst nachdem das Wasser einige Minuten gekocht hatte, merkbar wurde. Nach dem Kochen wird das Wasser durch ein mässig grosses Filtrum (etwa 11 cm) filtriert. Hierbei ist es gleichgültig, ob mehr oder weniger der Fällung mit auf das Filtrum kommt. Kolben und Filtrum werden zwei- bis dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Dann setzt man den Trichter auf den Kolben, durchsticht das Filtrum, spült die Fällung in den Kolben zurück, und gibt eine abgemessene Menge (bei meinen Versuchen 25 ccm) $^1/_{10}$-norm. Chlorwasserstoffsäure hinzu. Um die kleinen Anteile der Fällung, die möglicherweise auf dem Filtrum haften geblieben sind, nicht zu verlieren, lässt man das Filtrum einige Minuten auf reinem Filtrierpapier absaugen, zerpflückt es dann im halbfeuchten Zustande vorsichtig, und gibt auch die Fetzen in den Kolben hinein. Man setzt nun so viel Wasser hinzu, dass die Flüssigkeit etwa 100 bis 150 ccm beträgt, schwenkt um,

[1]) 200 g kristallisiertes Salz pro Liter. Die Lösung muss natürlich genau neutral sein.

so dass alles auf den Kolbenwandungen befindliche Calciumkarbonat gelöst wird, und kocht, zur Vertreibung der Kohlensäure, im lose bedeckten Kolben 10 bis 15 Minuten gelinde, kühlt ab und titriert die überschüssige Säure mit etwa $^1/_{10}$-norm. Barytlauge und Phenolphtalein. Bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit dürfte kein Verlust von Chlorwasserstoff während des Kochens zu befürchten sein. Sonst könnte man ja auch ohne zu kochen mit Methylorange titrieren, oder die Auflösung der kleinen Karbonatmengen durch 10-norm. Schwefelsäure bewirken. — Jedem durch Calciumkarbonat neutralisierten ccm $^1/_{10}$-norm. Säure entsprechen 5·004 mg $CaCO_3$ oder 2·804 mg CaO.

Bei der Prüfung dieses Verfahrens am hiesigen Leitungswasser wurden drei Portionen des Wassers $^1/_2$ Stunde gekocht, und zwar a. mit $CaCl_2$, b. und c. ohne:

a	b	c	
136	100	96	mg ausgefälltes CaO pro Liter,
13·6	10·0	9·6	Karbonathärte.

Durch Zusatz von Calciumchlorid ist also die Menge des beim Kochen ausfallenden Kalkes (einschliesslich der Magnesia, als äquivalente Menge Kalk berechnet) um etwa 38% gestiegen, und die Karbonathärte ist infolgedessen um nicht weniger als 3·8 Härtegrade höher gefunden.

In einer andern Probe des Leitungswassers wurde die freie und halbgebundene Kohlensäure (Titration in Gegenwart von Rohrzucker) zu 115·0 mg CO_2 pro Liter und Karbonathärte zu 136·7 mg CaO pro Liter gefunden. Die freie Kohlensäure lässt sich hieraus zu nur 7·7 mg CO_2 pro Liter berechnen. Die totale Kohlensäure wurde zu 223·9 mg pro Liter gefunden. Die Verteilung der Kohlensäure war also in diesem Falle:

Bikarbonatkohlensäure	= 2 . 107·3	= 214·6 mg CO_2 pro Liter,
Freie „		= 7·7 „ „ „ „
Gesamtkohlensäure		= 222·3 „ „ „ „ ,

was genügend mit der direkt gefundenen 223·9 mg übereinstimmt.

Über meine Versuche, die Winklersche Titrationsmethode für Kohlensäurebestimmungen in Luft (nach Pettenkofers Methode) und andern Gasgemischen, sowie für Bestimmung von organischer Substanz in Bodenarten und bei organischen Elementaranalysen hoffe ich später berichten zu können.

Ultuna bei Upsala, Anfang April 1909.

Beiträge zur Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln.

Von

P. Walden.

Seitdem 1893 J. J. Thomson[1]), sowie W. Nernst[2]) auf den Parallelismus zwischen der Dielektrizitätskonstante der Medien und der dissoziierenden Kraft der letzteren hingewiesen haben, ist der näheren Erforschung dieses Zusammenhanges ein erhöhtes Interesse und eine grosse Zahl von Untersuchungen gewidmet worden. „Wenn — sagt J. J. Thomson — die Kräfte, welche die Molekel zusammenhalten, in ihrem Ursprung elektrisch sind, ... dann werden dieselben Kräfte erheblich mehr vermindert werden, wenn die Molekel . . . . umgeben ist von einer Substanz wie Wasser, welches eine sehr grosse Induktionskapazität hat.“ Und Nernst äussert sich folgendermassen: „Je grösser die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrische Dissoziation gelöster Stoffe . . . . Wir werden . . . . erwarten können, dass Lösungsmittel um so stärker Doppelmoleküle zu spalten vermögen, d. h. eine um so grössere dissoziierende Kraft besitzen, je grösser ihre Dielektrizitätskonstante ist.“ — Die moderne Elektronenlehre betrachtet die Atome und Molekeln als Aggregate von Elektronen, und chemische Affinitätskräfte, Valenzen und Kohäsionskräfte werden immer allgemeiner als Kräfte elektrischer Natur angesprochen[3]). Die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante tritt daher gegenwärtig noch mehr hervor. Ihr Zusammenhang mit allen charakteristischen Eigenschaften der Solventien ist eine notwendige Folge der gegenwärtigen Theorien. Es ist daher selbstverständlich und wünschenswert, dass gleichzeitig von verschiedenen Seiten an die Ermittlung sei es qualitativer, sei es quantitativer Wechselbeziehungen zwischen den Dielektrizitätskonstanten und den chemischen, sowie physikalischen Eigenschaften der Medien geschritten wird.

---

[1]) Phil. Mag. [5] **36**, 313 (1893).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 533, 535 (1894).

[3]) Vgl. z. B. J. J. Thomson, Die Korpuskulartheorie der Materie (1908).

Dass zwischen den Dielektrizitätskonstanten und der ionenspaltenden Kraft der Medien tatsächlich der von Thomson und Nernst vorausgesehene Zusammenhang besteht, habe ich[1]) für zahlreiche Medien nachweisen und durch eine einfache numerische Wechselbeziehung belegen können. Anderseits hatten schon früher Ciamician[2]) und Ostwald (1890) die ionenspaltende bzw. dissoziierende Kraft der Solventien auf chemische Faktoren (Affinitätswirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff) zurückgeführt, und Brühl[3]) (1899) sieht die Hauptbedingung hierfür in den „disponiblen chemischen Affinitäten" der Medien. Mit Hilfe der Lehre von der Elektroaffinität der Atome und Molekeln hat dann Abegg[4]) die dissoziierende Kraft und die latenten Valenzen in Parallelismus gebracht; die Bedeutung solcher Elemente und Radikale mit disponiblen Valenzen für die Assoziation der gelösten Molekeln, bzw. für die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels ergibt sich z. B. aus den kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von Auwers[5]), und noch unlängst wiesen Meldrum und Turner[6]) nach, dass die molekulare Komplexität (Assoziation) organischer Amide in verschiedenen Medien im allgemeinen um so grösser ist, je kleiner die Dielektrizitätskonstanten des Solvens sind. Die Dielektrizitätskonstante steht aber auch mit dem Lösungsvermögen der Solventien im genetischen Zusammenhang. Solches ergibt sich nach Abegg (loc. cit.) aus der Lehre von der Elektroaffininität, bzw. dem Vorhandensein von latenten Valenzen in den Molekeln des lösenden Mediums sowie des gelösten Körpers; diesen Zusammenhang fand Rothmund[7]) bei seinen Versuchen über die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten; meine eigenen Untersuchungen[8]) über die Löslichkeit binärer Salze in Medien von verschiedener dissoziierender Kraft (verschiedenen Diel.-Konstanten) führten mich zu einer zahlenmässigen Verknüpfung der lösenden Kraft mit der Diel.-Konstante, und van Laar[9]) gab allgemein eine theoretische Ableitung für den Zusammenhang

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 228 (1905). Vgl. a. Malmström, Z. f. Elektroch. **11**, 197 (1905); Baur, ebenda, **11**, 936; **12**, 725 (1906). Sutherland, Phil. Mag. [6] **14**, 9 (1907). Mc. Coy, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1074 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 403 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 514 (1895); **27**, 321 (1898); **30**, 1 (1899).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 330 (1904).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 541 (1903).

[6]) Journ. Chem. Soc. **93**, 876 (1908).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 490 (1898).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 683 (1906); **61**, 633 (1908).

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 567 (1907); **59**, 212 (1907).

zwischen Löslichkeit und Ionisierungstendenz. Alsdann wies ich[1]) auf den angenäherten Parallelismus zwischen Löslichkeit und den Binnen- oder Normaldrucken der Lösungsmittel hin.

Auf den Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft der Medien und der Verdampfungs- bzw. Schmelzwärme derselben hat zuerst Brühl[2]) aufmerksam gemacht. Dass die dissoziierende Kraft der Medien, bzw. der Dissoziationsgrad der gelösten Elektrolyte dem Binnendruck der Lösungsmittel parallel gehen muss, hat in geistvoller Weise neuerdings Winther[3]) entwickelt.

Schliesslich sei noch der Wechselbeziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. isomerisierenden Kraft organischer Lösungsmittel Erwähnung getan. Nachdem Wislicenus[4]) (1896) zuerst den Parallelismus zwischen Diel.-Konstante der Solventien und der Isomerisationsgeschwindigkeit labiler gelöster Stoffe konstatiert hatte, ist eine sehr grosse Zahl von wertvollen Untersuchungen erschienen, welche diesen Zusammenhang teils bestätigt haben, teils ihn verneinen. Wir erinnern nur an die Arbeiten von Hantzsch[5]) und Schultze, Brühl[6]), Knorr[7]), Stobbe[8]), Dimroth[9]) und Michael[10]).

Die vorstehende kurze Aufzählung der Untersuchungen, welche den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel mit den andern chemischen, wie physikalischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe von verschiedenen Gesichtspunkten aus erforscht und beleuchtet haben, zeigt die grosse Wichtigkeit und Fruchtbarkeit dieses Problems. Die nachstehende Mitteilung stellt einen weiteren Versuch zur Klärung dieser Wechselbeziehungen zwischen der Diel.-Konstante und den übrigen Eigenschaften der Solventien dar; sie gibt 1. eine grössere Zahl von Neubestimmungen der Diel.-Konstanten verschiedener Stoffe meist für ein grösseres Temperaturintervall, und 2. versucht sie, die Zahlenwerte der Diel.-Konstanten mit der Oberflächenspannung, bzw.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 409 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 319 (1898); **30**, 42 (1899).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 701 (1907).
[4]) Lieb. Ann. **291**, 176 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2837 (1899).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2256 (1896).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 1 (1899).
[7]) Lieb. Ann. **306**, 332 (1899).
[8]) Lieb. Ann. **326**, 359 (1903); **352**, 132 (1907).
[9]) Lieb. Ann. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1904).
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1080 (1908).

spezifischen Kohäsion, der Verdampfungswärme und dem Binnendruck empirisch zu verknüpfen.

Bekanntlich hängt die Dielektrizitätskonstante eines gegebenen Stoffes sowohl von der Wellenlänge der Schwingungen, durch die sie gemessen wird, als auch von der Versuchstemperatur ab. Nun weisen Körper mit gewissen Gruppen (z. B. Hydroxyl) eine von Drude „anomale Absorption" genannte Erscheinung auf; die Dielektrizitätskonstante ergibt sich hierbei um so grösser, je langsamer die elektrischen Schwingungen sind. In unseren Betrachtungen gedachten wir Medien zu behandeln, die den verschiedensten Körperklassen angehören und die mannigfaltigsten Gruppen enthalten. Anderseits liegen in der Literatur für ganze Gruppen von Solventien, die als Ionisatoren ein erhöhtes Interesse verdienen (z. B. Nitrile, Nitrokörper), experimentelle Daten über die Dielektrizitätskonstante vor, die nur auf kürzere elektrische Wellen sich beziehen, so z. B. die nach der Drudeschen Methode (mit Schwingungen $\lambda = 73$ cm) ermittelten Werte.

Es erschien daher geboten, neue Versuche anzustellen, um die Zahlenwerte der Dielektrizitätskonstanten K_t solcher verschiedenen Körperklassen unter möglichst vergleichbaren Bedingungen zu bestimmen. Da nun nach Drude „bei langsamen Schwingungen überhaupt keine anomale Absorption beobachtet wird", so wurden die Messungen mit der von Nernst[1]) geschaffenen Methode ausgeführt, welche mit Wellenlängen $\lambda = \infty$ arbeitet. Die Anordnung war die übliche. Gearbeitet wurde mit einem Nickel- und Silbertrog; für Dielektrizitätskonstanten mit $K = 10$ kam nur der Nickeltrog in Anwendung, für Medien mit grossen K-Werten wurde neben dem Silbertrog noch ein Platintrog mit Platinelektroden (platiniert) benutzt. Als Eichflüssigkeiten dienten:

Äther $K_8 = 4{\cdot}37$ (Turner), Anilin $K_{23} = 6{\cdot}85$ (Ratz),
Amylalkohol (über *Ca* destill.) $K_{60} = 10{\cdot}66$ (Ratz)
und Wasser $K_{18} = 81{\cdot}12$ (Turner).

Die Versuchstemperaturen wurden zwischen 0° bis 50—60° gewählt; einesteils diente schmelzendes Eis, während die höheren Temperaturen durch Erwärmen des Troges in einem Sandbade erreicht wurden, welches seinerseits durch Aceton und Methylalkohol erwärmt wurde; die Zimmertemperatur lieferte die dazwischen liegende Temperatur.

Eingefüllt wurden dieselben Flüssigkeitsmengen: im Nickeltroge je 2 ccm, im Silbertroge 5 ccm und im Platintroge 5 ccm (bzw. 9 ccm mit einer andern Elektrode).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 622 (1894); s. a. Ratz, ebenda **19**, 94 (1896); Turner, ebenda **35**, 385 (1900).

Die untersuchten Flüssigkeiten repräsentierten ein sorgfältig gereinigtes Versuchsmaterial. Die Kahlbaumschen Präparate wurden, falls zulässig, zwecks Trocknens mit Phosphorpentoxyd, kalzinierter Potasche oder metallischem Natrium behandelt, alsdann meistenteils bei vermindertem Druck einer fraktionierten Destillation unterworfen und möglichst bald, also in frischem Zustande, auf die Dielektrizitätskonstante untersucht. Insgesamt haben wir 59 Objekte studiert, die grösstenteils organische Solventien repräsentieren.

In der nachstehenden Mitteilung der Daten bedeuten:

$K_t =$ die auf die Wellenlänge $\lambda = \infty$ bezogenen und bei der Temperatur t gemessenen Dielektrizitätskonstanten,

$d_t =$ die zu dieser Temperatur gehörigen spezifischen Gewichte der betreffenden Stoffe $\left(d_{t/4\,\text{vac.}}\right)$,

$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)\,d_t} =$ der nach Clausius-Mosotti konstant sein sollende Ausdruck.

Zum Vergleich mit den für die Wellenlänge $\lambda = \infty$ erhaltenen K_t-Werten haben wir die von andern Forschern (meist nach Drudes Methode) erhaltenen Werte für die Dielektrizitätskonstanten beigefügt; zur Bezeichnung der Temperatur t und der Wellenlänge (z. B. $\lambda = 73$, 84, 1200 bzw. ∞) wählten wir die Form $K_t^\lambda = K_{20}^{73}$, K_{18}^{80} usw. Diese Vergleichsdaten entstammen Drude[1]), Schlundt[2]), Thwing[3]), Löwe[4]), Mathews[5]), sowie meinen[6]) früheren Messungen.

1. Äthylalkohol, C_2H_5OH.

Über metall. Ca destilliert. Siedep. 77·8° bei 753 mm.

t	K_t	d_t	$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)\,d_t}$		
1·5°	28·8	0·805	1·121		
18·5	25·4	0·791	1·126;	1·122[7]) (13°);	1·126[8]) (16°)
49·2	20·8	0·768	1·131;	1·147[8]) (60°)	

Um die Abhängigkeit des Ausdruckes $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)\,d_t}$ von der Tempe-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 308 (1897).
[2]) Journ. Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 293 (1894).
[4]) Wied. Ann. **66**, 390 (1898).
[5]) Journ. Phys. Chem. **9**, 641 (1905).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 173 (1903); **54**, 129 (1905).
[7]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 310 (1892).
[8]) Ratz, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 109 (1896).

ratur zu zeigen, benutzen wir die von Abegg und Seitz[1]) für niedrige Temperaturen ermittelten Dielektrizitätskonstanten; die erforderlichen spezifischen Gewichte haben wir aus den Messungen von Timmermans[2]) interpoliert.

t	K_t [1])	d_t [2])	
— 80°	44·5	0·8746	1·070
— 67	40·8	0·8636	1·077
— 34	34·2	0·8355	1·098
0	28·4	0·8066	1·117
16	26·2	0·7930	1·127

Parallel geben wir auch das Verhalten von Methylalkohol wieder.

t	K_t	d_t		
— 80°	53·9 [1])	0·8866 [2])	1·067	
— 34	42·4	0·8427	1·107	
— 21·3	39·8	0·8325	1·115	
0°	34·9	0·8102	1·134;	1·141 [3]) (5°)
16	32·4	0·7950	1·148	

2. Äthylenglycol, $(CH_2OH)_2$.

Im luftverdünnten Raum mehrmals fraktioniert. Siedep. 109° bei 25 mm.

t		d_t	$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t}$
1°	46·7	1·127	0·833
20	41·2	1·113	0·836
50·5	35·5	1·092	0·841

$D_{20}^{73} = 34·5$ Walden.

3. Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$.

Siedep. 110° bei 25 mm.

1°	15·8	1·060	0·784	$K_{21}^{\infty} = 16·3$ Löwe
19	13·1	1·046	0·766	$K_{21}^{73} = 10·6$ Drude
49	10·4	1·022	0·725	

4. Furfurol, $C_4H_3O.COH$.

Siedep. 72° bei 25 mm.

1°	46·9	1·181	0·795	$K_{23}^{73} = 39·4$ Drude
19·5	42·0	1·159	0·803	$K_{20}^{73} = 36·5$ Walden
50	34·9	1·128	0·813	

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 242 (1899).
[2]) Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 400 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 310 (1892).

5. **Benzylcyanid**, $C_6H_5 . CH_2CN$.

Siedep. 118—119° bei 20 mm.

1·3°	19·95	1·032	0·837	K_{19}^{73} = 15·0 Drude, 14·9 Schlundt
21·5	18·23	1·015	0·839	K_{20}^{73} = 16·7 Walden
51	16·80	0·992	0·847	

6. **Benzonitril**, C_6H_5CN.

Siedep. 88° bei 24 mm.

1·5°	28·6	1·022	0·883	K_{21}^{73} = 26·0 Drude, Schlundt
22·4	26·2	1·003	0·890	

7. **Acetonitril**, CH_3CN.

Mit P_2O_5 behandelt. Siedep. 80° bei 745 mm.

1·5°	41·8	0·803	1·160	K_{20}^{84} = 36·4 Schlundt
20	38·8	0·783	1·183	K_{20}^{73} = 35·8 Walden

8. **Propionitril**, C_2H_5CN.

Mit P_2O_5 behandelt. Siedep. 98·5° bei 765 mm.

1°	31·3	0·801	1·136	K_{22}^{84} = 26·5 Schlundt
21	27·5	0·782	1·149	K_{20}^{73} = 27·2 Walden
50	24·6	0·752	1·180	

9. **Nitrobenzol**, $C_6H_5NO_2$.

Siedep. 101° bei 20 mm.

20·5°	35·5	1·202	0·765	K_{18}^{∞} = 34·5 Turner
50·5	30·2	1·173	0·773	K_{17}^{73} = 34·0 Drude
0	40·3[1]	1·222	0·760	K_{18} = 32·19 (λ = 1200 Thwing)

10. **Nitromethan**, CH_3NO_2.

Siedep. 101° bei 762 mm.

				K_{15}^{1200} = 56·4 Thwing
1·5°	44·8	1·163	0·805	K_{19}^{84} = 40·4 Schlundt
20	39·4	1·137	0·816	K_{20}^{73} = 38·2 Walden

11. **Methylformiat**, $HCOOCH_3$.

Über geglühte Potasche destilliert. Siedep. 38·5° bei 760 mm.

1°	9·20	0·999	0·733	K_{19}^{73} = 8·87 Drude
20·8	8·23	0·970	0·729	

---

[1]) K bei 0° wurde den Daten von **Abegg** und **Seitz** (loc. cit.) entlehnt.

12. Äthylnitrat, $C_2H_5ONO_2$.

Siedep. 87° bei 760 mm.

1·1°	21·2	1·135	0·797	K_{15}^{1200} = 17·7 Thwing
20·7	19·6	1·106	0·779	K_{17}^{73} = 19·6 Drude
50	16·9	1·065	0·790	K_{20}^{73} = 19·4 Walden

13. Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$.

Siedep. 110° bei 12 mm.

14°	18·6	1·033 [1])	0·827	K_{15}^{1200} = 16·2 Thwing
21	18·1	1·027 [1])	0·828	K_{21}^{73} = 15·6 Drude
56	15·1	0·997 [1])	0·827	K_{20}^{∞} = 18·6 Turner

14. Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$.

Siedep. 186—187° bei 10 mm.

Flüssige (metastabile) Form:

21°	13·3	1·109 [1])	0·725
63	11·3	1·075 [1])	0·720

Feste (stabile) Form, Schmelzp. 48·5°:

flüssig unterkühlt	63°	11·2	1·075	0·720
	46	12·2	1·090	0·724
	37	12·5	1·096	0·724
	21	13·2	1·109	0·725
	25·5 (erstarrt)	3·1	—	—

Beide Modifikationen haben daher gleiche K-Werte; beim Durchgang durch die Schmelztemperatur tritt kein Sprung in K ein. Dagegen fällt die Dielektrizitätskonstante plötzlich beim Erstarren des Stoffes.

15. Anisol, $C_6H_5OCH_3$.

Siedep. 61° bei 8 mm.

4°	4·7	1·007 [2])	0·548	K_{18}^{73} = 3·55 Mathews
23·4	4·3	0·990 [2])	0·529	
56	3·9	0·960 [2])	0·512	

16. Äthylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2Cl$.

Siedep. 83° bei 750 mm.

t	K_t	d_t	$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t}$
50°	9·4	1·207 [3])	0·610
19·8	10·45	1·251 [3])	0·607
1	11·55	1·280 [3])	0·608
0	11·32 [4])	1·281 [3])	0·605

---

[1]) Die Dichten sind nach Dutoit und Friderich, Arch. Sc. phys., Genève **9**, 19 (1900) berechnet worden.

[2]) Die Dichten sind nach Guye und Baud, Arch. Sc. phys., Genève **11**, 457 (1901) berechnet worden.

[3]) Die Dichten sind nach Thorpes Daten, Journ. Chem. Soc. **37**, 182 (1880) berechnet worden.

[4]) K_0 nach Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 313 (1892).

17. Azeton, CH_3COCH_3.

Über geglühter Potasche destilliert. Siedep. 56—56·5° bei 760 mm.

1°	23·3	0·8118	1·086
22	21·2	0·7892	1·103

Im Zusammenhange mit diesen von mir gefundenen Daten wollen wir noch die Messungen Abeggs[1]) verwerten, um die Ausdrücke $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t}$ zu berechnen und den Einfluss tiefer Temperaturen auf diese konstant sein sollenden Ausdrücke zu veranschaulichen.

— 87·4°	34·5[1])	0·907[2])	1·012	K_{17}^{73} = 20·7 Drude
				= 20·7 Walden
— 43	30·3[1])	0·859[2])	1·056	
+ 18·8	ca. 25[1])	0·793[2])	1·12	K_{18}^{1200} = 21·85 Thwing

18. Monochloressigsäure, $CH_2Cl.COOH$.

Siedep. 189° bei 771 mm.

t =	20° (fest)	62° (flüssig)
K_t =	ca. 21 (unscharf)	20·0 (unscharf)

19. Dichloressigsäure, $CHCl_2.COOH$.

Siedep. 110° bei 30 mm. Flüssig.

t =	— 9° (flüssig)	erstarrt	22° (flüssig)	60·5
K_t =	8·8	8·1	8·2	7·8

20. Trichloressigsäure, $CCl_3.COOH$.

Siedep. 115° bei 22 mm. Schmelzp. 57°.

t =	61° (flüssig)
K_t =	4·55

21. Cyanessigsäure, $CH_2CN.COOH$.

Schmelzp. 69°.

t =	(geschmolzen)	+ 4° (fest)
K_t =	kein Minimum	33·4 (unscharf)

22. Dichloressigsaures Äthyl, $CHCl_2COOC_2H_5$.

Siedep. 70° bei 7 mm.

t =	2°	22°
K_t =	11·6	10·3

23. Trichloressigsaures Äthyl, $CCl_3COOC_2H_5$.

Siedep. 76° bei 6 mm.

t =	2°	20·5°	60°
K_t =	8·3	7·8	6·7

---

[1]) Wied. Ann. **60**, 54 (1897).

[2]) Die Dichten wurden nach Timmermans (loc. cit.) berechnet.

24. Brompropionsaures Äthyl, $CH_3CHBr.COOC_2H_5$.

Siedep. 72° bei 20 mm.

$t =$	2°	22°
$K_t =$	10·0	9·3

25. Cyanessigsaures Äthyl, $CH_2CN.COOC_2H_5$.

Siedep. 104° bei 20 mm.

$t = 21°$	$K_t = 27·7$	$K_{18}^{\infty} = 23$ Löwe $K_{18}^{73} = 26·7$ Drude; 26·2 Walden

26. Symm. Diäthylsulfit, $SO(OC_2H_5)_2$.

Siedep. 66·5° bei 26 mm.

$t =$	1°	19·5°	50·4°	$K_{20}^{73} = 16·0$ Walden
$K_t =$	17·5	15·9	13·7	

27. Asymm. Diäthylsulfit, $C_2H_5SO_2OC_2H_5$.

Siedep. 104° bei 14 mm.

$t =$	1·2°	20°	$K_{20}^{73} = 38·6$ Walden
$K_t =$	45·5	41·9	

28. Dimethylsulfat, $SO_2(OCH_3)_2$.

Siedep. 92° bei 10 mm.

$t =$	3°	21°	$K_{20}^{73} = 46·5$ Walden
$K_t =$	58·3	54·8	

29. Ricinölsäure-isobutylester, $C_{17}H_{32}(OH)COOC_4H_9$.

Siedep. 262° bei 9 mm.

$t = 21°$ $K_t = 4·7$.

30. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$.

Mit P_2O_5 behandelt. Siedep. 137·5 bis 138° bei 766 mm.

$t =$	1°	18·5°	$K_{20}^{73} = 17·9$ Walden
$K_t =$	22·4	20·7	

31. Acetylchlorid, CH_3COCl.

Siedep. 51 bis 52° bei 761 mm.

$t =$	2°	22°	$K_{18}^{73} = 15·4$ Drude; 15·5 Walden
$K_t =$	16·9	15·8	$K_{15}^{1200} = 25·3$ Thwing
	(Wandern des Minimums)		

32. Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$.

Über Ätzkali destilliert. Siedep. 88° bei 751 mm.

$t = 21°$ $K_t = 3·15$.

33. Benzylamin, $C_7H_7NH_2$.

Über Ätzkali destilliert. Siedep. 184° bei 767 mm.

$t =$	1°	20·6°	50°
$K_t =$	5·5	4·6	4·3

34. Methylanilin, $C_6H_5NHCH_3$.

Über KOH destilliert. Siedep. 95° bei 25 mm.

$t =$	1·3°	20·8°	$K_{20}^{84} = 5·8$ Schlundt
$K_t =$	7·85	5·93	$K_{13}^{84} = 5·3$ Mathews

35. Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$.

Über KOH destilliert. Siedep. 100° bei 34 mm.

$t =$	2°	20°	51·8°	$K_{20}^{84} = 5·07$ Schlundt
$K_t =$	4·8 (teilw. gefror.)	4·48	3·9	$K_{18}^{84} = 5·0$ Mathews

36. Äthylanilin, $C_6H_5NHC_2H_5$.

Über KOH destilliert. Siedep. 102° bei 34 mm.

$t =$	1·5°	19·8°
$K_t =$	6·3	5·9

37. Äthylbromid, C_2H_5Br.

Über geglühte Potasche destilliert. Siedep. 38·5°.

$t =$	1·4°	21°	$K_{18}^{\infty} = 9·7$ Turner
$K_t =$	10·5	9·4	$K_{18}^{73} = 8·9$ Drude

38. Brombenzol, C_6H_5Br.

Über K_2CO_3 destilliert. Siedep. 62° bei 30 mm.

$t =$	1·2°	23·5°	50°	$K_{20}^{\infty} = 9·82$ Augustin
$K_t =$	5·46	5·21	4·64	$K_{20}^{75} = 5·3$ „

39. Allylchlorid, $CH_2:CHCH_2Cl$.

Über geglühte Potasche destilliert. Siedep. 45·5° bei 768 mm.

$t =$	1°	20°
$K_t =$	8·7	8·2

40. Allylbromid, $CH_2:CHCH_2Br$.

Über geglühte K_2CO_3 destilliert. Siedep. 71° bei 768 mm.

$t =$	1°	19°
$K_t =$	7·4	7·0

41. Acetylentetrabromid, $C_2H_2Br_4$.

Siedep. 115° bei 12·5 mm.

$t =$	2·5°	21·5°
$K_t =$	8·6	7·0

42. Tetranitromethan, $C(NO_2)$.

$t =$	5°	23·4°	$K_{20}^{73} = 2·2$ Walden
$K_t =$	2·15 (fest)	2·13	

43. Acetaldoxim, $CH_3CH:NOH$.

Siedep. 115 bis 115·4° bei 763 mm.

$t = 22·6°$ $K_t = 2·98$ | $K_{25}^{73} = 3·4$ Walden

44. Nitromethan, CH_3NO_2.

Altes Präparat. Mit P_2O_5 behandelt. Siedep. 101 bis 101·5° bei 768 mm.

$t = 20°$ $K_t = 41.8$.

Frisches, ungebrauchtes Präparat. Siedep. 101° bei 766 mm. (Vgl. 10.)

$t =$	1·5°	20°
$K_t =$	44·8	39·4

45. Äthylrhodanid, C_2H_5SCN.

Mit P_2O_5 behandelt. Siedep. 145° bei 765 mm.

$t =$	2·5°	21°	$K_{12}^{80} = 31·0$ Mathews
$K_t =$	34·6	29·3	$K_{20}^{80} = 26·5$ Walden

46. Äthylsenföl, C_2H_5NCS.

Mit P_2O_5 behandelt. Siedep. 132 bis 133° bei 753 mm.

$t =$	2°	21°	$K_{20}^{80} = 19·4$ Walden
$K_t =$	23·4	19·5	$K_{18}^{80} = 18·7$ Mathews; 22·0 Eggers.

47. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$.

Siedep. 137·5 bis 138·5° bei 759 mm.

$t =$	1°	18·2°	$K_{22}^{73} = 26·0$ Drude
$K_t =$	25·9 (unscharf)	23·4	$K_{20}^{73} = 25·1$ Walden

48. Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$.

Über metall. Natrium destilliert. Siedep. 123 bis 123·5° bei 752 mm.

$t =$	20·3°	52·5°	$K_{20}^{73} = 11·8$ Walden
$K_t =$	14·6	11·6	

49. Benzaldehyd, C_6H_5COH.

Siedep. 76° bei 15 mm.

$t =$	1·3°	19·5°	$K_{18}^{80} = 14·0$ Mathews
$K_t =$	19·9	18·1	$K_{15}^{73} = 17·7$ Drude

50. Acetal, $CH_3CH(OC_2H_5)_2$.

Über *Na* destilliert. Siedep. 103° bei 758 mm.

$t = 24°$. $K_t = 3·45$ | $K_{21}^{73} = 3·59$ Drude

51. Äthylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O$.

Siedep. 12° bei 752 mm.

$t = -1°$ $K_t = 13·9$

52. Epichlorhydrin, $CH_2Cl.CH.CH_2$ (CH und CH_2 durch *O* verbunden).

Über geglühter Potasche destilliert. Siedep. 116·5 bei 761 mm.

$t =$	1·5°	22°
$K_t =$	25·5	22·6

53. Chlorhydrin, $CH_2OH.CHOH.CH_2Cl$.

Siedep. 125 bis 126° bei 14 mm.

$t =$	3°	19°
$K_t =$	37·4	31 (nicht scharf)

54. Brom, Br_2.

Altes gereinigtes Präparat.

$t = 1°$ $K_t = 4·6$ | $K_{23}^{80} = 3·2$ Schlundt

55. Chlorschwefel, S_2Cl_2.

Siedep. 138° bei 765 mm.

$t =$	12°	22°	
$K_t =$	5·3	4·9	$K_{23}^{80} = 4·8$ Schlundt

56. Zinnchlorid, $SnCl_4$.

Siedep. 114° bei 765 mm.

$t = 22°$ $K_t = 3·2$ | $K_{22}^{80} = 3·2$ Schlundt

57. Phosphortrichlorid, PCl_3.

Siedep. 76 bis 76·2° bei 773 mm.

$t = 22°$ $K = 4·7$ | $K_{18}^{80} = 3·7$ Schlundt

58. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Siedep. 108 bis 108·5° bei 773 mm.

$t = 22°$ $K_t = 12·7$ | $K_{22}^{84} = 13·9$ Schlundt

59. Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$.

Siedep. 124·5 bis 125·5° bei 772 mm.

$t = 21·5$. $K_t = 5·8$.

60. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Siedep. 69·6° bei 771 mm.

$t = 21·5°$ $K_t = 10·0$ | $K_{22}^{80} = 9·2$ Schlundt; 8·5 Walden

Das allgemeinste Ergebnis der obigen Messungen ist kurz das folgende:

Die mit Wellenlängen $\lambda = \infty$ erhaltenen Werte für die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Stoffe weisen beim Vergleiche mit den (nach Drudes Methode auf $\lambda = 73—80$ cm bezogenen) älteren Daten eine befriedigende Übereinstimmung auf. Die Meistzahl der Stoffe liefert also für schnelle und langsame elektrische Schwingungen nahezu dieselben Dielektrizitätskonstanten, besitzt also keine oder nur eine geringe Absorption. Die letztere tritt auf bei einzelnen Nitrilen (z. B. Acetonitril, Benzylcyanid), Aldehyden (z. B. Furfurol, Benzaldehyd, Paraldehyd) und Ketonen (z. B. Acetophenon, eventuell Aceton). Deutlich anormal verhalten sich dagegen die Alkohole. — Seinerzeit haben wir nun versucht, die Dielektrizitätskonstanten der Solventien quantitativ mit den Dissoziationsgraden[1]) der gelösten Elektrolyte zu verknüpfen; ferner unternahmen wir es, die Löslichkeit[2]) der letzteren ebenfalls zahlenmässig mit den Dielektrizitätskonstanten der lösenden Medien zu verbinden. Es ist nun von Bedeutung zu konstatieren, dass die damals gezogenen Schlüsse — mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten, welche für einen Teil der Solventien nach Drudes Methode, für einen andern Teil nach Nernsts Methode ermittelt worden waren, auch gegenwärtig im wesentlichen unverändert bestehen, nachdem wir für wichtige Körperklassen (Nitrile, Nitroverbindungen) zeigen konnten, dass die Art der elektrischen Schwingungen die Zahlenwerte der Dielektrizitätskonstanten nur wenig oder gar nicht beeinflusst.

Aldann liess sich zeigen, dass der Clausius-Mossottische Ausdruck $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)\,d_t}$ entgegen der Theorie veränderlich ist, indem er mit

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 228 (1906).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 638 (1908).

steigender Temperatur je nach der Natur des Stoffes mehr oder weniger erheblich sowohl ansteigen, als auch abnehmen kann. Diese Erscheinung tritt auf gleicherweise bei Medien, die assoziiert sind (z. B. bei den Alkoholen, Nitrilen) oder die wir als nichtassoziiert ansehen (z. B. Furfurol, Benzylcyanid, Nitrobenzol, Äthylnitrat), — sie hängt also nicht zusammen mit einer etwaigen Aufspaltung assoziierter Molekeln in einfachere, also mit der Abnahme des Assoziationsgrades solcher Medien bei zunehmender Temperatur.

Nunmehr wollen wir die Frage aufwerfen: Welche chemischen Faktoren beeinflussen die Grösse der Dielektrizitätskonstanten in den verschiedenen Medien?

Die Grössenwerte der Dielektrizitätskonstanten aller bisher gemessenen Flüssigkeiten liegen zwischen $D_{14} = 1{\cdot}85$ (Hexan) und D_{20} = etwa 93 (Wasserstoffsuperoxyd) bzw. D_{21} = etwa 95 (Cyanwasserstoff); die kleinsten Werte geben die Kohlenwasserstoffe, die höchsten finden sich bei den Hydroxykörpern, bzw. Cyanverbindungen. Nehmen wir die verflüssigten Gase hinzu, so lässt sich die untere Grenze noch weiter erniedrigen, da der flüssige Sauerstoff (beim Siedepunkt — 182°) nur $D = 1{\cdot}49$ hat. Zwischen diesen Grenzen bewegen sich die Dielektrizitätskonstanten aller Medien. Augenscheinlich spielt der chemische Charakter des Stoffes eine wesentliche Rolle, indem die Hydroxylgruppe unzweideutig die Dielektrizitätskonstante steigert. Einen beachtenswerten Versuch zur Verknüpfung der chemischen Konstitution mit der Dielektrizitätskonstante hat seinerzeit Thwing[1]) gemacht. Die letztere setzt sich additiv zusammen aus den Dielektrizitätskonstanten der Atome bzw. Atomgruppen, welche eine Molekel bilden: Bedeutet d die Dichte, M das Molekulargewicht des Körpers, — $a_1, a_2, \ldots$, bzw. $K_1\, K_2 \ldots$ die Anzahl von Atomen (oder Atomgruppen) bzw. die Dielektrizitätskonstanten derselben, so ist für die Molekel des Stoffes die Dielektrizitätskonstante

$$K = \frac{d}{M}(a_1 K_1 + a_2 K_2 + \cdots) \text{ bei } t = 15\text{—}18^0.$$

Diese Formel Thwings erwies sich für eine grosse Zahl von Alkoholen, Oxysäuren, Nitrokörpern, Ketonen usw. in vorzüglicher Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten, nachdem Thwing für die verschiedenen Elemente und Gruppen gewisse Dielektrizitätskonstanten angenommen hatte.

Trotzdem kann sie nur als eine Annäherung gelten; es lässt sich nämlich zeigen, dass sie in andern Fällen gänzlich versagt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 297 (1894).

Wählen wir z. B. die Nitrokörper. Hierbei setzt Thwing für den Kohlenstoff $K_c = 2 \cdot 6 \times 12$, für Wasserstoff $K_H = 2 \cdot 6$ und für die NO_2-Gruppe $K_{NO_2} = 3090$.

	d	M	K ber.	K beob.	
Nitromethan, CH_3NO_2	1·096	61	56·35	56·36	(Thwing)
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	1·20	123	32·19	32·19	„

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und tatsächlich beobachteten Werten für die Dielektrizitätskonstanten K ist geradezu glänzend.

Zum Vergleich wählen wir ein andres Paar von Nitrokörpern.

	d	M	K ber.	K beob.	
Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$	1·650	196	104·3	2·1	(Walden)
Stickstoffperoxyd, $(NO_2)_2$	1·490	92	100·1	2·65	(Schlundt)

In diesen Fällen betragen die Abweichungen zwischen den beobachteten K-Werten etwa 5000%. Neben dem unzweifelhaft vorhandenen additiven Charakter der Dielektrizitätskonstanten spielen also noch andre (konstitutive) Faktoren mit, worauf ich schon früher hingewiesen hatte[1]).

Einen andern Versuch verdanken wir J. Traube[2]), welcher findet, dass für einzelne Körperklassen das Produkt $\frac{M}{d}(K_t - 2 \cdot 6\, d) \sim$ konstant ist; je nach der Körperklasse nimmt diese Konstante Werte von 0 bis etwa 30 an.

Die Rolle der chemischen Konstitution für die Grösse der Dielektrizitätskonstante verdient daher eine besondere Beachtung.

Wenn wir die stark dielektrischen (mit grossen $D. K.$ versehenen) Stoffe auf ihre chemische Konstitution genauer ansehen, so zeigt es sich, dass allen diesen Stoffen gewisse Elemente oder Atomgruppierungen eigen sind. So haben z. B. die Alkohole mit ihrer Hydroxylgruppe, die Nitrile mit der Cyangruppe, die Rhodanide mit dem Rhodanrest, die Nitrokörper mit der Nitrogruppe, die Ketone, Aldehyde, Säuren und Säureanhydride mit dem Karbonylradikal, die Schwefelsäure und deren Ester mit dem SO_2-Rest meist hohe Dielektrizitätskonstanten. Es liegt also nahe, diese Gruppen als Träger der dielektrischen Eigenschaften jener Stoffe anzunehmen. Wir wollen sie dielektrophore Gruppen (oder Dielektrophore) nennen. Zu solchen dielektrophoren Gruppen und Elementen haben wir vornehmlich zu zählen:

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 186 (1903).

[2]) Grundriss der physik. Chemie, S. 137 (1904).

I. OH, NO_2, CO, (bzw. $\overset{H}{\overset{|}{C}}O$, $\underset{|}{\overset{|}{C}}O$, $COOH$), SO_2, also das Element O;
II. CN (Cyan), SCN (Rhodan), NCS (Isorhodan), NH_2 (Aminrest;
III. die Halogene: F, Cl, Br, J.

Es sind dies durchweg Kombinationen polyvalenter Elemente (O, S, N, C) untereinander oder die siebenwertigen Halogene; gleichzeitig sei betont, dass es durchweg negative (oder negativierende) Gruppen und Elemente sind[1]), welche auch die Molekularassoziation bedingen.

Einige Beispiele:

HOH	CH_3OH	CH_3COH	CH_3COCH_3	$HCOOH$	$SO_2(OCH_3)$
$K_t = 81{\cdot}1$	35·4	21·8	20·7	58·5	54·8
HCN	CH_3CN	CH_3CNS	CH_3NO_2	$HCONH_2$	C_2H_5Br
$K_t = 95$	36	36	40·4	> 80	9·7

Ungeachtet dessen muss noch ein andres Moment hier mitspielen. Wir können nämlich unschwer zeigen, dass 1. die dielektrophoren Gruppen oder Elemente allein, in Kombination mit sich selber, Medien ergeben, welche überaus kleine dielektrische Konstanten besitzen, und 2. die Anhäufung gerade dieser Dielektrophore', z. B. der Ersatz aller vier H-Atome am Kohlenstoffatom durch die letzteren, ebenfalls zu Isolatoren führt.

	t	λ	K_t	
O_2	— 182°	∞	1·49	Fleming und Dewar
$Cl.Cl$	— 60	∞	2·15	Linde
$Br.Br$	23	84	3·18	Schlundt
$(SO_3)_2$	21	84	3·56	„
$(CN)_2$	23	84	2·5	„
$(NO_2)_2$	15	80	2·6	„
$C(NO_2)_4$	23	∞	2·13	Walden
CCl_4	18	∞	2·25	Turner
C_6H_{14}	14	∞	1·86	Landolt-Jahn.

Die erste Gruppe der tabellierten Stoffe, d. h. der freie flüssige Sauerstoff, die Halogene, Schwefeltrioxyd, Cyan und Stickstoffdioxyd sind Stoffe, deren Dielektrizitätskonstanten um den Wert 2 schwanken; ferner sind Tetranitromethan — trotz der vier NO_2-Gruppen — und Tetrachlorkohlenstoff Isolatoren, analog den Kohlenwasserstoffen (z. B. C_6H_6 mit $K = 2{\cdot}25$ und Hexan C_6H_{14} mit $K = 1{\cdot}85$).

Es muss demnach neben dem Dielektrophor noch eine andre Atomgruppe oder ein andres Element in der Molekel des Mediums vorhanden sein, damit die Wirkung der Dielektrophoren-Gruppe zum

[1]) Dass die Gruppe NH_2 auch als negatives Ion auftreten kann, hat Frenzel [Z. f. Elektroch. **6**, 486 (1900)] nachgewiesen; vgl. auch Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 137 (1899).

Vorschein kommt. Diese andern Elemente oder Atomgruppierungen wollen wir Dielektrogene nennen. Vergleichen wir die beiden Reihen von Stoffen miteinander, um zu erkennen, welche Elemente vornehmlich als Dielektrogene in Frage kommen, so ergibt sich folgendes Bild:

Als Dielektrogene lassen sich ansprechen:

H, CH_3, C_2H_5,.... C_6H_5,... also Wasserstoff und die Alkyl- und Allylreste.

Es sind dies aber Elemente und Radikale, welche wir gewöhnlich als positiv (oder positivierend) bezeichnen. Eine Verbindung wird also nur dann ein Medium mit erheblicher Dielektrizitätskonstante sein können, wenn in dem chemischen (bzw. elektrischen) Charakter der das Medium zusammensetzenden Elemente oder Gruppen eine Gegensätzlichkeit vorliegt. Sowohl die sogenannten negativen Elemente und Gruppen für sich allein, als auch die Kohlenwasserstoffe als solche mit dem positiven Wasserstoff und den positiven Alkylen stellen praktisch Isolatoren dar. Tritt eine Anhäufung der einen Art von Komponenten auf, geht also gleichzeitig die Anzahl und Wirkungsmöglichkeit der andern Art zurück, so vermindert sich die dielektrische Konstante erheblich, infolge einer Kompensation (Neutralisation) der entgegengesetzten Einflüsse z. B.

Benzol		Nitrobenzol	Dinitrobenzol	Trinitrobenzol
C_6H_6	→	$C_6H_5NO_2$	m-$C_6H_4(NO_2)_2$	s-$C_6H_3(NO_2)_3$
$K = 2{\cdot}26$		36·5	20·7	7·2

Die Anhäufung (hierbei spielt jedoch die gegenseitige Stellung eine Rolle) der negativen Nitrogruppen im Trinitrobenzol hat die Wirkung der positiven H-Atome bereits soweit kompensiert, dass die Dielektrizitätskonstante von $K = 36{\cdot}5$ auf 7·2 herabgegangen ist. Sind alle H-Atome ersetzt, so nähert sich die Dielektrizitätskonstante dem Werte 2, z. B.

$$\begin{array}{lccccc} & CH_3NO_2 & \rightarrow & C(NO_2)_4 & \rightarrow & (NO_2)_4 \\ K = & 40 & & 2{\cdot}1 & & 2{\cdot}6 \end{array}$$

Gehen wir von der Essigsäure aus; die Einführung eines negativen Chloratoms erhöht den negativen Einfluss der $COOH$-Gruppe gegenüber den positiven H-Atomen im Methyl; drei Chloratome bewirken aber schon ein Überwiegen des negativen Charakters in der Molekel, und die Trichloressigsäure erscheint als ein Medium mit geringer Dielektrizitätskonstante:

$$\begin{array}{lccccccc} & CH_3COOH & \rightarrow & CH_2ClCOOH & \rightarrow & CHCl_2COOH & \rightarrow & CCl_3COOH \\ K = & \text{ca. } 7 & & 20 & & 7{\cdot}8 & & 4{\cdot}6 \end{array}$$

Man sollte dann erwarten können, dass, je grösser die chemischen (bzw. elektrischen) Gegensätze in dem Charakter der Komponenten des Solvens sind, um so grösser die Dielektrizitätskonstante sein wird. Der

Wasserstoff ist ein typisches positives Element, ihm stehen gegenüber als stark negative Elemente: Sauerstoff, Fluor, Brom, Jod, ferner die Radikale Cyan, Rhodan, die Nitrogruppe und andere. Tatsächlich ist die Dielektrizitätskonstante der Kombination des Wasserstoffs z. B. mit Sauerstoff und Cyan sehr gross: $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O$ $K = 81$, $H\text{-}CN$ $K =$ etwa 95.

Wenn diese Betrachtung richtig ist, dann müsste auch der flüssige Fluorwasserstoff eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, und die flüssigen Halogenwasserstoffsäuren *HCl*, *HBr*, *HJ*, sowie Rhodanwasserstoff sollten ebenfalls erhebliche Werte für *K* besitzen. —

Nunmehr wenden wir uns der andern Frage zu: Welche physikalischen Eigenschaften der Solventien lassen sich in einfacher Weise mit der Dielektrizitätskonstante in Zusammenhang bringen?

In einer früheren Mitteilung[1]) hatten wir den Versuch unternommen, die charakteristischen Grössen a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ sowohl mit der Oberflächenspannung γ_σ, als auch mit dem Molekularvolumen $\frac{M}{d_\sigma} = V_\sigma$ bei der normalen Siedetemperatur T_σ (in absoluter Zählung) der Flüssigkeiten zu verknüpfen. Indem wir von nichtassoziierten Medien ausgingen und die Siedepunkte T_σ als übereinstimmende Temperaturen annahmen, gelangten wir empirisch einerseits zu der Beziehung $\frac{V_\sigma \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim$ konstant, anderseits zu dem Proportionalitätsfaktor zwischen b_K bei der kritischen Temperatur, sowie b_T und V_σ bei der normalen Siedetemperatur T_σ.

Für das Molekularvolumen V_σ ergibt sich also $V_\sigma = \frac{5{\cdot}64\ T_\sigma}{\gamma_\sigma}$; die additiven Beziehungen des Molekularvolumens treten daher auch in dem Quotienten zwischen absoluter Siedetemperatur und Oberflächenspannung $\left(= \frac{T_\sigma}{\gamma_\sigma}\right)$ zutage. Dieser Umstand verdient nun eine gewisse Bedeutung: jener Quotient $\frac{T_\sigma}{\gamma_\sigma}$ lässt sich alsdann mit all den Grössen in Wechselbeziehung bringen, welche als ein Mass der Raumerfüllung durch die Molekeln in Betracht kommen, d. h. mit der van der Waalsschen Grösse b, sowie mit dem Lichtbrechungsvermögen und der Dielektrizitätskonstante der Stoffe.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 204 (1909).

Die van der Waalssche Grösse b betrug[1]) für die Siedetemperatur $b_T = {}^3/_4 V_\sigma$, und für die kritische Temperatur $b_K = 1{\cdot}26 V_\sigma$. Dann muss auch folgende annähernde Beziehung gelten, da:

$$\frac{V_\sigma \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim 5{\cdot}64, \text{ und } b_K = 1{\cdot}26\, V_\sigma,$$

so ist:

$$\frac{b_K \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim 5{\cdot}64 \,.\, 1{\cdot}26 \sim 7{\cdot}10.$$

Zur Illustration dieser Wechselbeziehung setzen wir einige nicht-assoziierte Medien hierher.

Solvens	b_k gef. [*Guye-Frid.*[2])]	Siedepunkt T_σ	Oberflächenspannung γ_σ	$\frac{b_k \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma}$	$= 2{\cdot}71 \log T_\sigma$	Ber. $b_k = \frac{T_\sigma . 2{\cdot}71 \log T_\sigma}{\gamma_\sigma}$
Chlorkohlenstoff, CCl_4	126·9	350°	19·36	7·02	6·90	124·6
Toluol	146·4	383	18·11	6·92	7·00	148·0
Benzol	117·8	353	i. M. 20·66	6·89	6·91	118·0
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	145·5	405	19·9	7·15	7·07	143·8
n-Propylbenzol	202·9	431·7	15·31	7·20	7·14	201·4
Cymol	233·8	449·2	13·65	6·10	7·19	236·5
Phenetol	196·4	445	16·18	7·14	7·17	197·4
Propylacetat	169·9	373	i. M. 15·26	6·95	6·97	170·3
Triäthylamin	182·0	362	13·65	6·86	6·93	183·9
Anilin	137·0	456	22·99 (24·36)	7·12	7·21	i. M. 138·9
Hexan	175·9	341	i. M. 13·30	6·87	6·87	175·9
Äther	134·7	307·5	15·41	6·75	6·74	134·6
Stickoxydul, N_2O	42·9	183·6	26·32 *Grunm.*	6·14	6·14	42·9
Kohlenoxyd, CO	38·6	81·5	10·90 *Baly-Donnan*	5·16	5·18	38·7
Naphthalin, $C_{10}H_8$	193·8	481	18·69	7·38	7·30	191·6

Diese Zusammenstellung zeigt nun, dass tatsächlich für ein gewisses Temperaturintervall (350—450°) $\frac{b_K \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim 7{\cdot}10$ gesetzt werden kann. Wie nun bei der Relation $\frac{V_\sigma \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ noch die Abhängigkeit von der Siedetemperatur hinzukam und wir für weite Temperaturgrenzen einen erweiterten Ausdruck[1]) aufstellen mussten, d. h. $\frac{V_\sigma \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} = 2{\cdot}15 \log T_\sigma$, so lässt sich auch in diesem Fall eine erweiterte Regel ableiten, und zwar

$$\frac{b_K \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} = 2{\cdot}71 \log T_\sigma,$$

welche zwischen der Temperatur $T_\sigma = 81{\cdot}5^0$ bis 491^0 gut die Tat-

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 224 und **66**, 418 (1909).

[2]) Arch. Sc. phys., Genève **9**, 1 (1900) und **13**, 559 (1902).

sachen wiedergibt. Schliesslich lässt sich diese Relation benutzen, um die Grösse b_K zu berechnen:

$$b_K = \frac{T_\sigma 2{\cdot}71 \log T_\sigma}{\gamma_\sigma}.$$

Nun ist nach van der Waals die Grösse b_K dem vierfachen[1]) (wahren) Volumen der Molekeln gleich; es bedeutet also $x = \frac{b_K}{4}$ den von den Molekeln tatsächlich eingenommenen Bruchteil jenes Volumens. Wir können aber x auch unabhängig von b_K finden. Nach der Theorie von Clausius und Mossotti über die Dielektrika beträgt dieser Bruchteil (das sogenannte Kernvolumen)

$$x = \frac{K-1}{K+2},$$

wenn K die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Ziehen wir molare Mengen in Betracht und multiplizieren mit dem Molekularvolumen, so wird: $\frac{M.x}{d} = \frac{(K-1).M}{(K+2)d}$, d. h. der Bruchteil des Molekularvolumens, der tatsächlich von den Molekeln ausgefüllt wird. Eine weitere Methode liefert die Maxwellsche Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten N und der Dielektrizitätskonstante K.

$$N_2 = K, \text{ woraus } N = \sqrt{K},$$

oder die Molekularrefraktion nach Lorenz-Lorentz

$$\frac{M.x}{d} = \frac{(N^2-1)M}{(N^2+2)d} = \text{molekulares Kernvolumen},$$

worin N den für unendlich lange Wellen gültigen Brechungsexponenten bedeutet.

Durch die Untersuchungen von Ph. A. Guye, insbesondere aber durch die umfangreichen Studien J. Traubes[2]) ist nachgewiesen worden, dass die Molekularrefraktion tatsächlich als ein angenähertes Mass des molekularen Innenraums dienen kann: in roher Annäherung ergab sich $b = 4\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$.

Wir können daher sowohl die Dielektrizitätskonstanten K, als auch die Brechungsexponenten auf Grund der Theorie verwenden, um den

[1]) Wird b aus dem Verhalten des gasförmigen Zustandes abgeleitet, dann geht der Faktor 4 über in $4\sqrt{2}$ (J. Traube, Ann. d. Phys. **5**, 560 [1901]).

[2]) Ann. d. Phys. **5**, 552 (1901); Boltzmann, Festschr. **1904**, S. 430; Ann. d. Phys. **22**, 519 (1907).

molekularen Innenraum mit der Oberflächenspannung γ zu verknüpfen. Hierbei muss jedoch folgendes bemerkt werden:

Nach Clausius-Mossotti sollte der Ausdruck $\frac{K-1}{(K+2)d}$ = konst., d. h. für jedes Medium von der Temperatur unabhängig sein, wenn K die Dielektrizitätskonstante und d die Dichte dieses Stoffes bedeuten. Die experimentelle Prüfung dieser Beziehung durch Ratz[1]) ergab jedoch, dass die Konstante eine Funktion der Temperatur und im allgemeinen um so mehr von der letzteren abhängig ist, je grösser die Dielektrizitätskonstanten sind. Diese Veränderlichkeit des Ausdrucks mit der Temperatur konstatierte an einigen Beispielen auch Eversheim[2]), der bis zu den kritischen Temperaturen hinauf den Gang verfolgte. Nun zeigten wir oben, dass eine solche Veränderlichkeit, d. h. teils eine Zunahme, teils eine Abnahme der Konstanten auch bei sehr tiefen Temperaturen stattfindet. Das Experiment ergibt daher, dass für ein Temperaturgebiet von etlichen hundert Graden jener konstant sein sollende Ausdruck mit der Temperatur mehr oder weniger veränderlich ist.

Doch auch die andere Forderung der Theorie wird durch das Experiment nur in beschränktem Masse bestätigt. Es muss nämlich $A = \sqrt{K}$ sein, wenn wir statt des Brechungsexponenten N den mit Hilfe der Cauchyschen Dispersionsformel extrapolierten Brechungsexponenten A für unendlich lange Wellen einsetzen. Die sorgfältige Prüfung dieser Maxwellschen Beziehung durch Landolt und Jahn[3]) ergab ihre Gültigkeit nur für die Paraffine, dagegen ist stets $\sqrt{K} > A$ für die ungesättigten Paraffine, sowie für die aromatischen Kohlenwasserstoffe; sehr gross werden aber die Differenzen, wenn man zu Körpern mit grosser Dielektrizitätskonstante und grosser anomaler Dispersion übergeht, wie z. B. bei den Alkoholen (bei CH_3OH beträgt $\sqrt{K} = 5{\cdot}496$, während $A = 1{\cdot}3216$ ist), wo $\sqrt{K}$ bis zum vierfachen Werte von A ansteigen kann. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Ratz[4]).

Wenn wir also das molekulare Innenvolumen nach den beiden Methoden, mit Hilfe des Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstante, auswerten, so werden wir folgendes zu erwarten haben: erstens werden in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die numerischen Resultate von einander abweichen, indem z. B. nur die Paraf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 102 (1896).

[2]) Ann. d. Phys. **8**, 539 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 303 (1892); siehe auch Jahn und Möller, ebenda **13**, 385 (1894).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 103 (1896).

fine, bzw. Stoffe mit geringen Dielektrizitätskonstanten K die Forderung $\sqrt{K} = A$ erfüllen; zweitens werden aber die dielektrisch ermittelten Innenvolumina auch an sich mit einer mehr oder weniger grossen Unsicherheit behaftet sein; da nämlich die Dielektrizitätskonstanten hauptsächlich bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes bestimmt worden sind, und da der Ausdruck $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)d_t} = K_1$ entgegen der Theorie nicht konstant ist, sondern von Stoff zu Stoff mit steigender Temperatur eine Zu- oder Abnahme aufweisen kann, so ist die Übertragung des bei t ermittelten K_1-Wertes auf die Siedetemperatur nicht ohne weiteres zulässig. Diese Unstimmigkeit zwischen Theorie und Erfahrung schliesst nun von vornherein die Möglichkeit aus, dass die nachher tabellierten Wechselbeziehungen zwischen den nach beiden Methoden gewonnenen Innenvolumina und der Oberflächenspannung γ bei den Siedetemperaturen zu den erwarteten Konstanten führen. Es kann sich hierbei nur um Zahlenwerte handeln, die — im Sinne der angenäherten Geltung der Clausius-Mossotti-Maxwellschen Theorien — auch ihrerseits nur in grober Annäherung eine Konstanz ergeben.

Die Berechnung des molekularen Innenvolumens aus den Brechungsexponenten setzt die Kenntnis der Cauchyschen Konstante A voraus; da sie aber nicht sehr verschieden ist von dem gewöhnlichen Brechungsindex n, so benutzen wir den für die gelbe D-Linie ermittelten Exponenten n_D und betrachten den Ausdruck $\frac{M(n_D^2 - 1)}{d(n_D^2 + 2)} = R^2$ als ein angenähertes Mass des Innenraumes der Molekeln, wenn M das Molgewicht und d die Dichte des Stoffes bedeuten. Ausgehend von der Beziehung $\frac{V_\sigma \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} =$ konstant, in welcher wir das Molekularvolumen $V_\sigma = \frac{M}{d_\sigma}$ beim Siedepunkte T_σ durch das Innenvolumen der Molekeln $= R^2$ ersetzen, erhalten wir dann die Beziehung: $\frac{R^2 \gamma_\sigma}{T_\sigma} =$ konstant.

Die tabellierten Stoffe sind in drei Gruppen geschieden. Die erste Gruppe umfasst mannigfaltige Körper der Fettreiche: Amine, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Äther, Karbonsäure- und Salpetersäureester, Monochlorverbindungen, Merkaptane, d. h. Verbindungen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Schwefel. Für diese Gruppe der nicht- (oder sehr wenig) assoziierten Medien gilt augenscheinlich in roher Annäherung die Beziehung:

$$\frac{\text{Molekularrefraktion mal Oberflächenspannung}}{\text{Siedetemperatur}} = \frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma}$$

$$= \text{konstant} = 1{\cdot}20 - 1{\cdot}25.$$

Aliphatische (C-, H-, N-, Cl- und S-) Verbindungen.

Die mit * bezeichneten Daten für Molekularrefraktion beziehen sich auf die Wasserstofflinie α, bzw. n_α.

Solvens	Innenvolumen $R^2 = \frac{(n_D^2 - 1)M}{(n_D^2 + 2)d}$		Siedepunkt T_σ	Oberflächenspannung γ_σ		$\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ = konst. = 1·2
Stickoxydul, N_2O	7·69	*Mascart*	183·6°	26·32		1·10
Propylamin, $H_2NC_3H_7$	19·40	*Brühl*	322·5	19·24	*Sch.*	1·15
Isobutylamin, $H_2NC_4H_9$	23·98	„	340·7	17·85	„	1·24
Allylamin, $H_2NC_3H_5$	18·92	„	329	21·05	„	1·21
Diäthylamin, $HN(C_2H_5)_2$	24·20	„	329	16·36	„	1·20
Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$	33·67	„	362	13·65	„	1·27
Isoamylamin, $H_2NC_5H_{11}$	28·53	„	367·8	16·59	„	1·28
n-Hexan, C_6H_{14}	29·71	*Conrady*	341	13·30		1·16
Diallyl, C_6H_{10}	28·77*	*Brühl*	331·4	14·75	„	1·28
n-Oktan, C_8H_{18}	38·95	„	398	11·57	*R.-Sh.*	1·13
Dekan (Diisoamyl), $C_{10}H_{22}$	48·21*	„	432·1	10·75	*Sch.*	1·20
Amylen, C_5H_{10}	24·74	*Conrady*	309·8	15·12	„	1·21
Äther, $(C_2H_5)_2O$	22·37	„	307·5	15·41	„	1·12
Acetal, $C_6H_{14}O_2$	32·96	„	376·2	13·20	„	1·16
Isovaleraldehyd, C_4H_9COH	25·31*	*Brühl*	370	16·34	„	1·12
Paraldehyd, $(CH_3COH)_3$	32·40*	„	397	15·13	„	1·23
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	17·97	*Conrady*	326·6	19·39	„	1·07
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	22·18	„	348·5	17·40	„	1·11
Methylbutyrat, $C_3H_7COOCH_3$	26·85	„	375·5	15·94	„	1·14
Methylisovalerat, $C_4H_9COOCH_3$	31·53	„	388·5	14·74	„	1·19
Äthylisovalerat, $C_4H_9COOC_2H_5$	36·07	„	407	13·24	„	1·17
Isoamylacetat, $CH_3COOC_5H_{11}$	36·10	„	411·9	13·56	„	1·19
Äthyloxalat, $(COOC_2H_5)_2$	33·47	„	459	15·35	„	1·12
Acetessigester, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$	31·99	„	453	16·35	„	1·16
Chloressigsaures Äthyl, $CH_2ClCOOC_2H_5$	26·79*	*Brühl*	417·3	17·23	„	1·11

Chloressigsaures Äthyl, $CH_3ClCOOC_2H_5$ | 26·79* *Brühl* | 417·3 | 17·23 „ | 1·11

Solvens	Innenvolumen $R^2 = \frac{(n_D^2 - 1) M}{(n_D^2 + 2) d}$	Siedepunkt T_σ	Oberflächenspannung γ_σ	$\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ = konst. = 1·2
Dichloressigsaures Äthyl, $CHCl_2 . COOC_2H_5$	32·08* *Brühl*	430·6°	16·86 *Sch.*	1·26
n-Propylchlorid, C_3H_7Cl	20·75* „	320	18·30 „	1·19
Isoamylchlorid, $C_5H_{11}Cl$	30·03* *Jahn-Möller*	373	15·58 „	1·26
Epichlorhydrin, C_3H_5ClO	20·58 *Walden*	389·5	24·21 „	1·28
Äthylnitrat, $C_2H_5NO_3$	19·29 *Brühl*	360	21·01 „	1·13
Isoamylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$	33·09 *Löwenherz*	420	15·41 „	1·21
Schwefelwasserstoff, H_2S	9·28 *Mascart*	211	28·78	1·27
Äthylmerkaptan, C_2H_5SH	19·00* *Nasini*	309·2	18·95 *Rams.-Sh.*	1·17

Assoziierte Medien der Fettreihe.

Solvens	R^2	Siedepunkt T_σ	Oberflächenspannung γ_σ	$\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma}$
Wasser, H_2O	3·71 *Walden*	373°	57·2	0·57
Methylalkohol, CH_3OH	8·17 „	338·8	18·05	0·44
Äthylalkohol, C_2H_5OH	12·74 *Conrady*	351	16·80	0·61
Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$	26·81 *Walden*	404	14·80	0·98
Ameisensäure, $HCOOH$	8·54 *Conrady*	373	28·61	0·66
Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	22·32 „	411	19·07 *Sch.*	1·04
Aceton, CH_3COCH_3	16·09 „	331	18·26	0·89
Acetylchlorid, CH_3COCl	16·74* *Brühl*	326	20·21	1·04
Acetonitril, CH_3CN	11·13 *Walden*	354·2	20·67	0·65
Propionitril, C_2H_5CN	15·76 *Brühl*	370	17·90	0·76
Nitromethan, CH_3NO_2	12·51 *Walden*	374·5	25·57	0·85
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	16·98 *Brühl*	387·5	20·96	0·92
Methyläthylketoxim, $CH_3 . C_2H_5N = OH$	24·97 „	423·4	16·05 *G.-B.*	0·95 (Ass.-Fakt. $x = 1·33$ *G.-B.*)
Methylrhodanid, CH_3SCN	19·00 *Walden*	406	23·28	1·09
Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$	20·70* *Brühl*	351	17·53 *Dut.-Fr.*	1·03 ($x = 1·25$ *Dut.-Fr.*)
Chlorwasserstoff, HCl	6·68 *Mascart*	190	22·76	0·80
Bromwasserstoff, HBr	8·57 „	204	25·40	1·07
Ammoniak, NH_3	5·65 „	239·5	43·2	1·02

Ringförmige Verbindungen (aromatische Reihe); Jodverbindungen; halogenreiche Körper u. a.

Solvens	Innenvolumen $R^2 = \frac{(n_D^2 - 1) M}{(n_D^2 + 2) d}$		Siedepunkt T_σ	Oberflächenspannung γ_σ	$\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} > 1{\cdot}2$
Benzol, C_6H_6	26·07	*Conrady*	353 °	20·66	1·53
Äthylbenzol, $C_6H_5 . C_2H_5$	35·44*	*Brühl*	408·9	16·54	1·43
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	31·05	*Seubert*	405	19·9	1·52
Brombenzol, C_6H_5Br	33·88	„	430	20·59	1·62
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	32·69	*Brühl*	481	21·49	1·46
Benzonitril, C_6H_5CN	31·59	„	463	20·77	1·42
Naphthalin, $C_{10}H_8$	43·93*	„	491	18·69	1·67
Anilin, $C_6H_5NH_2$	30·56	„	456	22·96	1·54
Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$	40·79	„	465·5	20·77	1·53
Chinolin, C_9H_7N	41·85	*Walden*	508	21·17	1·74
Pyridin, C_5H_5N	24·09	*Brühl*	388·5	23·28	1·44
Piperidin, $C_5H_{11}N$	26·65	„	378·8	19·60	1·38
Furfurol, $C_5H_4O_2$	25·43	*Walden*	433	25·63	1·51
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	25·24	*Zecchini*	380·5	20·21	1·34
Phosphortrichlorid, PCl_3	26·00		349	21·11	1·54
Chloroform, $CHCl_3$	21·34*	*Brühl*	334	21·68	1·33
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4	26·40*	„	350	19·36	1·46
Brom, Br_2	16·91	*Mascart*	332	32·56	1·66
Äthylbromid, C_2H_5Br	18·98*	*Brühl*	311·4	21·84	1·38
Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$	26·83*	„	403·3	23·74	1·57
Äthyljodid, C_2H_5J	24·27	„	345·4	22·86	1·61
Methyljodid, CH_3J	19·25	„	316·5	25·80	1·57
Jodwasserstoff, HJ	13·62	*Mascart*	236·5	26·96	1·55
Schwefelkohlenstoff, CS_2	22·02	*Lorenz*	319	27·68	1·91
Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$	34·95*	*Nasini*	316	11·70	1·29

Wenn nun $\frac{b_K \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim 7{\cdot}10$ beträgt und für das molekulare Innenvolumen:

$$\frac{x.M}{d} = \frac{n^2-1}{(n^2+2)} \cdot \frac{M}{d} = \frac{b_K}{4\sqrt{2}}$$

gesetzt wird, dann erhalten wir:

$$\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} = \frac{b_K \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma 4\sqrt{2}} \sim \frac{7{\cdot}10}{4\sqrt{2}} \sim 1{\cdot}25,$$

was mit dem Mittelwert der tabellierten Stoffe (I. Gruppe) praktisch zusammenfällt. Da wir früher[1]) gezeigt haben, dass zwischen γ_σ beim Siedepunkte und dem kritischen Druck π annähernd die Beziehung besteht $\frac{\gamma_\sigma}{\pi} \sim 0{\cdot}45$, und da nach Guldberg die absolute Siedetemperatur T_σ und die kritische Temperatur T_K annähernd der Relation $\frac{T_\sigma}{T_K} \sim {}^2/_3$ gehorchen, so können wir auch setzen:

$$\frac{R^2 . \gamma_\sigma}{T_\sigma} = \frac{R^2 . 0{\cdot}45\,\pi}{0{\cdot}66\,T_K} \sim 1{\cdot}25,$$

oder

$$\frac{R^2 . \pi}{T_\sigma} \sim \text{konst.} \sim 1{\cdot}08,$$

was mit dem von Ph. A. Guye[2]) auf anderm Wege abgeleiteten Ausdruck übereinstimmt.

Die zweite Gruppe umfasst die sogenannten assoziierten Körper, d. h. Hydroxylverbindungen (Alkohole), Karboxylverbindungen (Ameisensäure und anal.), Nitrile, Nitrokörper usw. Für all diese Stoffe ist $\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} < 1{\cdot}2$, und zwar in weiten Grenzen (zwischen 0·44 bis 1·09) schwankend.

Die dritte Gruppe von Stoffen weist die aromatischen (ringförmigen) Verbindungen auf: Benzol und seine Abkömmlinge, Naphthalin, Anilin, Chinolin, Pyridin und anal.; ausserdem die mehrfach chlorierten Körper, Brom und Bromalkyle, Jodwasserstoff und organische Jodide, Schwefelkohlenstoff (Polysulfide), Nickelcarbonyl. Diese Verbindungen gehören zur Kategorie der nichtassoziierten Medien; dementsprechend sollten wir erwarten, dass sie ein analoges Verhalten wie die Körper der ersten

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 424 (1909).

[2]) Vgl. J. H. van't Hoff, Vorlesungen III, S. 81 (1903); Guye et Mallet, Arch. Sc. phys. **13**, 57 (1902).

Gruppe aufweisen würden; statt dessen ist $\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} = > 1{\cdot}2$. Das würde bedeuten, dass das refraktometrisch bestimmte Innenvolumen R^2 aller ebengenannten Körper erheblich grösser ausfällt, als wir auf Grund der am Molekularvolumen V_σ und an b gemachten Beobachtungen voraussetzen durften. Ergab sich doch hierbei ein gleiches Verhalten für die Fettkörper, sowie für die aromatischen Verbindungen. Bemerkenswert ist ferner die Erhöhung der inneren Atomräume durch den Eintritt von Brom-, Jod-, sowie mehreren Chloratomen; der analoge Einfluss kommt der Doppelbindung des Kohlenstoffatomes zu (z. B. Hexan C_6H_{14} und Diallyl C_6H_{10}), wenn auch in geringerem Grade, und insbesondere fällt der Einfluss mehrerer Schwefelatome in einer Molekel auf, z. B. in Schwefelkohlenstoff. Da nun nach J. Traube[1]) zwischen den inneren Atomräumen der Elemente und der Valenz (Anzahl der Wertigkeit) derselben eine Proportionalität besteht, so sehen wir, dass gerade die Elemente mit grosser Valenzzahl (Halogene, Schwefel), sowie die Anhäufung von Doppelbindungen des Kohlenstoffatomes und Ringbildung die Abweichungen in unserer Relation und die Steigerung $\frac{R^2 \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} > 1{\cdot}2$ bewirken.

Auf einen Zusammenhang zwischen Lichtbrechungsvermögen und Kapillaritätskonstanten wies bereits Frankenheim[2]) hin (1835); er sprach die Regel aus, „dass das Licht um so stärker gebrochen werde, je kleiner die Synaphie ist".

Wenn wir die spezifische Kohäsion a^2 definieren als das pro Längeneinheit der Kontaktlinie gehobene Flüssigkeitsvolumen, und uns erinnern, dass $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d} = r^2$ das tatsächlich von der Masse erfüllte spezifische Volumen repräsentiert, dass also beide Grössen Raumgrössen behandeln, so lässt sich erwarten, dass ihre Gegenüberstellung beim Siedepunkte am ehesten einen etwaigen Zusammenhang erkennen lassen wird. Wir haben daher für eine Reihe mannigfaltiger Körper, darunter auch verflüssigter Gase, die auf die D-Linie (in etlichen Fällen, mangels dieser, die auf n_α) bezüglichen spezifischen Refraktionen[3]) r^2 mit den Werten für a_σ^2 (beim Siedepunkte) verglichen.

[1]) Ann. d. Phys. **22,** 519 (1907).

[2]) Die Lehre von der Kohäsion, S. 92 (1835).

[3]) Vgl. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **7,** 25 (1891), **16,** 220 (1895); Landolt, Jahn, Möller, ebenda **10,** 303 (1892), **13,** 389 (1894); Landolt-Börnsteins Phys.-chem. Tabellen, S. 673 ff. (1905).

Solvens	r^2	α_σ^2	$\frac{r^2}{\alpha_\sigma^2}\sim 0·062$	λ[1])	$\frac{\lambda}{r^2}\sim 310$
1. Jodwasserstoff, HJ	0·1064	1·96 *Steele-Mc Int.*	0·054	35 (*Steele*)	330
Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$	0·1428	2·51 *Rams.-Ast.*	0·057	43·8	310
Stickstoff, N_2	0·1571	2·25 *Baly-Donn.*	0·069	50·4	320
Äthyljodid, C_2H_5J	0·1557	2·57 *Rams.-Sh.*	0·061	46·0	300
n-Propyljodid, C_3H_7J	0·1566	2·57 *Schiff*	0·061	—	—
Chlorpikrin, CCl_3NO_2	0·1661	2.82 „	0·059	50·2	300
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	0·1644	2·95 „	0·056	52·6	320
Kohlenoxyd, CO	0·1785	2·78 *Baly-Donn.*	0·064	51·2	290
Chloral, CCl_3COH	0·1788	3·02 *Schiff*	0·059	54·1	300
Chloroform, CCl_3H	0·1796	3·15 „	0·057	58·4	320
	(0·1831)				300
Thionylchlorid, $SOCl_2$	0·1842	3·10 *Rams.-Sh.*	0·059	54·5	—
n-Propylbromid, C_3H_7Br	0·1915	3·17 *Schiff*	0·060	—	—
Dichloressigsaures Äthyl, $CCl_2HCOOC_2H_5$	0·2040	3·15 „	0·065	—	—
Monochloressigsaures Äthyl, $CH_2ClCOOC_2H_5$	0·2187	3·53 „	0·062	—	—
Schwefelchlorür, S_2Cl_2	0·2153	3·59 *Rams.-Sh.*	0·060	63·2	300
Äthyloxalat, $(COOC_2H_5)_2$	0·2297	3·56 *Schiff*	0·065	68·8	300
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	0·2139	3·68 „	0·060	67·0	310
Kohlensäurediäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$	0·2391	—	—	73·1	310
Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$	0·2454	3·53 „	0·069	—	—
Isoamylnitrat, $C_5H_{11}ONO_2$	0·2499	3·61 „	0·069	—	—
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	0·2547	4·27 „	0·060	83·1	330
	(0·2683)				(310)
n-Propylchlorid, C_3H_7Cl	0·2643	4·36 „	0·061	—	—
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	0·2658	4·43 *Guye-Baud*	0·060	79·2	300
Fluorbenzol, C_6H_5F	0·270	—	—	80·0	300
Schwefelkohlenstoff, CS_2	0·2805	4·68 *R.-Ast.*	0·060	83·8	300
Isoamylaldehyd, $C_5H_{11}COH$	0·2943	4·61 *Schiff*	0·064	—	—
Benzaldehyd, C_6H_5COH	0·3000	4·79 *Rams.-Sh.*	0·063	89·2	300
Äther, $(C_2H_5)_2O$	0·3015	4·52 *Schiff*	0·067	88·4	293
Capronitril, $C_5H_{11}CN$	0·3061	4·65 „	0·066	88·1	290
Benzonitril, C_6H_5CN	0·3067	5·00 „	0·061	87·7	290
Merkaptan, C_2H_5SH	0·3064	4·71 „	0·067	—	—
Piperidin, $C_5H_{11}N$	0·3136	5·10 *Rams.-Sh.*	0·062	89·9	290
n-Pikolin, C_6H_7N	0·3115	—	—	90·8	291
o-Toluidin, $C_6H_4.CH_3NH_2$	0·3299	—	—	95·1	291
Benzol, C_6H_6	0·3252	5·25 *Schiff*	0·064	94·4	290
	(0·3347)				
Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$	0·4294	—	—	98·8	300
Pyridin, C_5H_5N	0·3052	5·55 „	0·055	101·4	330
Anilin, $C_6H_5NH_2$	0·3286	5·68 *Rams.-Sh.*	0·058	104·3	320
n-Propylamin, $C_3H_7NH_2$	0·3289	5·70 *Schiff*	0·058	—	—
40. Methan, CH_4	0·4131	—	—	122 (*Nernst*)	300
Pentan, C_5H_{12}	0·352	—	—	84·1	240
Hexan, C_6H_{14}	0·3520	4·51 *Schiff*	0·077	79·3	230
n-Oktan, C_8H_{18}	0·341	3·96 *Rams.-Sh.*	0·086	70·9	210
Naphthalin, $C_{10}H_8$	0·343	4·68 *Dut.-Fr.*	0·077	75·4	220

[1]) Die latenten Verdampfungswärmen λ beim Siedepunkte sind entlehnt worden: Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 474 (1905); Winkelmanns Handbuch der Physik III, Wärme, S. 1094ff. (1906); s. a. Mills, Journ. Phys. Chem. 8, 410 (1904).

Wenn wir die vorstehende Tabelle überblicken, so erkennen wir, dass zwischen den r^2-Werten und den Daten für a_σ^2 augenscheinlich ein Zusammenhang besteht; und zwar können wir die Regel aufstellen, dass für nichtassoziierte Medien bei übereinstimmenden Temperaturen (Siedepunkten) im allgemeinen zwischen den spezifischen Refraktionen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = r^2$ und den spezifischen Kohäsionen a_σ^2 ein Parallelismus besteht: das Lichtbrechungsvermögen r^2 ist um so kleiner, je kleiner die spezifische Kohäsion ist. Diese Regel besagt also das Umgekehrte, wie die Regel Frankenheims. Bilden wir den Quotienten $\frac{r^2}{a_\sigma}$, so sehen wir, dass derselbe um den Mittelwert $\frac{r^2}{a^2} = 0{\cdot}062$ schwankt. Trotzdem die spezifische Refraktion r^2 von 0·1064 auf 0·413 ansteigt, betragen die Abweichungen des Quotienten $\frac{r^2}{a_\sigma^2}$ im Durchschnitt nur 2 bis 5%.

Die Relation $\frac{r^2}{a_\sigma^2} \sim$ konst. lässt sich nun mit einer andern von uns gefundenen Regel verknüpfen. Wir hatten nämlich gefunden, dass beim Siedepunkte auch $\frac{\lambda}{a_\sigma^2} \sim$ konst. ist, wenn λ die latente Verdampfungswärme bedeutet. Aus beiden Relationen ergibt sich dann weiter die Folgerung:

$$\frac{\lambda}{r^2} \sim \text{konst.}$$

Zur Prüfung dieses Zusammenhanges dienen die Daten der vorletzten und letzten Kolumne unserer Tabelle. Es zeigt sich, dass tatsächlich für die mannigfaltigen Beispiele in grosser Annäherung

$$\frac{\lambda}{r^2} = 310 \text{ ist.}$$

Beziehen wir die Verdampfungswärme und Refraktion auf molekulare Mengen, so erhalten wir

$$\frac{M\lambda}{Mr^2} = \frac{\text{molekulare Verdampfungswärme}}{\text{Molekularrefraktion}} = 310 = \text{konst.}$$

Da die Molekularrefraktion $Mr^2 = \frac{M}{d}\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}$ dem vom Molekulargewicht M wirklich eingenommenen Raume entspricht, so besagt unsere Relation folgendes: Bei den normalen Siedetemperaturen ist für zahlreiche nichtassoziierte Stoffe der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme und der Molekular-

refraktion nahezu konstant; um also die Einheit des wahren Volumens dieser Molekeln aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand überzuführen, bedarf es für solche Flüssigkeiten nahezu derselben Wärmemenge.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die beiden empirischen Beziehungen eine noch bessere Konstanz ergeben würden, wenn statt des n_D-Wertes die Cauchysche Konstante A (für unendlich lange Wellen) angewandt worden wäre. Auffallend ist es, dass die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexan) aus diesen Betrachtungen ausscheiden. — Hinweisen wollen wir noch, dass neben dem vorwiegenden additiven Charakter obiger Relationen auch konstitutive Einflüsse mitwirken (z. B. Homologie, Anhäufung von Halogenatomen), wie sie bereits im einzelnen sowohl für Mr^2 [1]), als auch $M\lambda$ [2]) erkannt worden sind.

Während bei den nichtassoziierten Medien die immerhin in grober Annäherung gültigen Wechselbeziehungen konstatiert werden können, tritt wiederum für die assoziierten Stoffe ein abweichendes Verhalten zutage.

Assoziierte Solventien.

Solvens	r^2	a_σ^2		$\frac{r^2}{a_\sigma^2}$	λ_σ	$\frac{\lambda_\sigma}{r^2}$
Wasser, H_2O	0·2061	12·14	*R.-Sh.*	0·0170	536	2600
Ameisensäure, $HCOOH$	0·1853	5·29	*Sch.*	0·0350	120·4	650
Methylalkohol, CH_3OH	0·2562	5·11	„	0·0501	262·2	1020
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	0·2434	4·53	„	0·0537	98·9	410
Nitromethan, CH_3NO_2	0·2048	5·09	„	0·0402	114·8	560
Methylrhodanid, CH_3SCN	0·2598	5·13	„	0·0506	—	—
Acetonitril, CH_3CN	0·2708	5·90	*Ren.-G.*	0·0459	172·1	635
Aceton, CH_3COCH_3	0·2779	5·19	*Sch.*	0·0536	125·3	450
Schwefelwasserstoff, H_2S	0·2821	5·92	*Steele-Mc Int.*	0·0476	137·6	490
Ammoniak, NH_3	0·3320	ca. 13	*Grunmach*	0·0256	341	1090
(Brom, Br_2	0·1057	2·23	*R.-Ast.*	0·0474	43·7	410)

Sowohl die Beziehung zwischen spezifischer Refraktion r^2 und Kohäsion a_σ^2, als auch zwischen Verdampfungswärme λ und spezifischer Refraktion r^2 weist bei den assoziierten Stoffen ein andres Bild auf. Für die letzteren haben wir durchweg

$$\frac{r^2}{a_\sigma^2} < 0{\cdot}062, \text{ und } \frac{\lambda}{r^2} > 310.$$

Die für nichtassoziierte Stoffe bei ihren Siedetemperaturen an-

[1]) J. Traube, Ann. d. Phys. **22**, 519 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 280 (1909).

genähert gültige Beziehung $\frac{r^2}{a_\sigma^2} \sim 0{\cdot}062$ lässt noch eine weitere Anwendung zu. Gehen wir nämlich von der spezifischen Kohäsion a_σ^2 zu der Oberflächenspannung γ_σ über, indem wir $a_\sigma^2 = \frac{2\gamma_\sigma}{d_\sigma}$ setzen, so erhalten wir $\frac{r^2}{a_\sigma^2} = \frac{r^2 . d_\sigma}{2\gamma_\sigma} \sim$ konst. Wir hatten nun früher gefunden[1]), dass der Binnen- oder Normaldruck $K = 75{\cdot}2\,\gamma_\sigma$ ist, bzw. $\frac{K}{\gamma_\sigma} \sim$ konst. sich ergibt. Es muss daher auch $\frac{K}{r^2 d_\sigma} \sim$ konst. sein. Das Produkt $r^2 . d_\sigma$ ist aber nichts andres, als der durch die Lichtbrechung gemessene Bruchteil des von den Molekeln tatsächlich eingenommenen Raumes (bei den Siedetemperaturen).

Zur Prüfung dieser Wechselbeziehung greifen wir einige Stoffe heraus:

Solvens	r^2	d_σ	$r^2 . d_\sigma = r$	K	$\frac{K}{r} \sim 65 . 10^2$
Stickstoff, N_2	0·1571	0·800	0·1257	930	71 . 10²
Methan, CH_4	0·4131	0·392	0·1619	1060	65 „
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	0·2139	1·114	0·2383	1560	65 „
Äther, $(C_2H_5)_2O$	0·3026	0·695	0·2103	1220	60 „
Kohlenoxyd, CO	0·1785	0·799	0·1426	10[illegible]0	73 „
Chlorkohlenstoff, CCl_4	0·1711	1·480	0·2532	1450	60 „
Anilin, $C_6H_5NH_2$	0·3286	0·873	0·2869	1835	64 „
Benzol, C_6H_6	0·3[illegible]47	0·811	0·2715	1570	60 „
Pyridin, C_5H_5N	0·3052	0·883	0·2695	1840	68 „
Piperidin, $C_5H_{11}N$	0·3136	0·780	0·2446	1470	60
Jodwasserstoff, HJ	0·1064	2·799	0·2979	2230	74 „
Äthyljodid, C_2H_5J	0·1557	1·811	0·2820	1730	61 „
Schwefelkohlenstoff, CS_2	0·2805	1·223	0·3432	2155	63
					65 . 10²

Man wird zugeben, dass die erwartete Proportionalität zwischen dem Binnendruck K und dem r-Werte (wobei $r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2^2}$ beim Siedepunkte bedeutet) in grober Annäherung zutrifft, da ja die Daten für K an sich innerhalb einiger Prozente schwanken. Es zeigt sich also, dass im allgemeinen der Binnendruck der nichtassoziierten Medien bei ihren Siedetemperaturen um so grösser ist, je grösser der (refraktometrisch gemessene) Bruchteil des von den Molekeln tatsächlich eingenommenen Raumes ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1909).

Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung.

Gehen wir jetzt an die Prüfung der zu erwartenden Wechselbeziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante K_t und der Oberflächenspannung γ. Nach dem oben Dargelegten galt es, in dem für die Siedetemperaturen gültigen Ausdruck $\frac{V_\sigma \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} = 5{\cdot}64$ das Molekularvolumen $V_\sigma = \frac{M}{d}$ durch das molekulare Innenvolumen zu ersetzen, wobei das letztere gemessen werden sollte durch die Dielektrizitätskonstante K_t. Nach Clausius-Mossotti beträgt der Bruchteil des tatsächlich von dem Stoff ausgefüllten Raumes: $x = \frac{K-1}{K+2}$. Beziehen wir x auf molare Mengen, dann ist $x.\frac{M}{d} = \frac{M}{d}\frac{(K-1)}{(K+2)}$ = molares Innenvolumen. Der obige Ausdruck $\frac{V_\sigma . \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ = konst. geht dann über in: $\frac{\frac{M}{d}\frac{(K-1)}{(K+2)} . \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ = konst. Da ferner $\frac{K_t - 1}{(K_t+2)\,d_t}$ = konst. $= K_1$, also von der Temperatur unabhängig sein soll, so können wir das Innenvolumen aus den Dielektrizitätskonstanten K_t für jede beliebige Temperatur t ermitteln. Derart erhalten wir den Ausdruck

$$\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma} = \text{konst.}$$

In der nachstehenden Zusammenstellung bedeuten:

M — das Molgewicht, T_σ—273° die Siedetemperatur unter normalem Druck, K_t — die Dielektrizitätskonstante bei der Temperatur t, d_t — die zu dieser Temperatur gehörige Dichte des Untersuchungsobjektes, dann repräsentiert $\frac{K_t - 1}{(K_t+2)\,d_t} = K_1$ die für jede Substanz charakteristische und konstant sein sollende Grösse; γ_σ ist die Oberflächenspannung bei der Siedetemperatur σ, und endlich bedeutet $\frac{K_1 . \gamma_\sigma . M}{T_\sigma}$ den annähernd konstanten Ausdruck, welcher die Dielektrizitätskonstante mit der Oberflächenspannung verknüpfen soll.

Die Dielektrizitätskonstanten K_t sind entnommen worden: Drude[1]), Ratz[2]), Turner[3]), Landolt und Jahn[4]), Augustin[5]), Mathews[6]),

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 308 (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 94 (1896).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 385 (1900).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 289 (1892).
[5]) Dissertation, Leipzig 1898.
[6]) Journ. Phys. Chem. **9**, 641 (1905).

Solventien, deren Assoziationsgrad x gering ist ($x = 1{\cdot}0$ bis $1{\cdot}4$), und deren Dielektrizitätskonstante zwischen $K_t = 4{\cdot}5$ bis $46{\cdot}0$ schwankt.

Solvens	M	$T_\sigma - 273°$	K_t	d_t	$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t} = K_1$	γ_σ	$\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim$ konst.
Phosphortrichlorid, PCl_3	137·4	76°	4·7 (18°) *Walden*	1·579	0·350	21·11 *R.-S.*	2·91
Brom, Br_2	160	59	4·6 (1°) „	3·18	0·172	35·06 *Sch.*	2·90
Chlorschwefel, S_2Cl_2	135	138	4·9 (22°) „	1·672	0·338	25·93 *R.-S.*	2·88
Äther, $(C_2H_5)_2O$	74	34·5	4·63 (0°) *Ratz*	$v_t = 1{\cdot}359$	0·744	15·41 *Sch.*	2·76
Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$	188	131	4·87 (20°) *Turner*	2·179	0·258	23·73 *R.-A.*	2·86
Chlortoluol, $C_6H_4Cl . CH_3$	126·5	159·5	5·27 (18°) *Jahn-Möll.*	1·079	0·544	18·36 *Sch.*	3·12
Chloroform, CCl_3H	119·4	61	5·2 (18°) *Turner*	$v_t = 0{\cdot}669$	0·390	21·75 „	3·04
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	112·5	132	5·57 (16·5°) *Jahn Möll.*	1·106	0·546	19·9	3·02
Piperidin, $C_5H_{11}N$	85	105·8	5·8 (20°) *Schl.*	0·860	0·716	20·24 „	3·25
10. Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$	106		6·5 (10°) *Jahn-Möll.*	0·880	0·735	15·58 „	3·26
		99·5					
Amylbromid, $C_5H_{11}Br$	151	118·5	6·31 (10°) „	1·224	0·522	16·33 „	3·29
Benzoesäuremethylester	136	199	6·62 (18°) *Drude*	1·084	0·602	17·49 „	3·03
Chloral, CCl_3COH	147·4	96·5	6·67 (20°) „	1·512	0·433	20·52 „	3·54
Propylacetat, $CH_3COOC_3H_7$	102	100	6·64 (0°) *Land.-J.*	0·905	0·721	15·62 „	3·08
Isobutylacetat, $CH_3COOC_4H_9$	116	113	5·68 (24°) „	0·866	0·704	14·61 „	3·09
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	74	53·6	9·10 (8°) „	0·931	0·784	19·39 „	3·45
Anilin, $C_6H_5NH_2$	93	183	7·36 (14·3°) *Jahn-Möll.*	1·027	0·662	24·4 *R.-S.*	3·30
Äthyljodid, C_2H_5J	156	72·4	7·42 (18°) *Drude*	1·938	0·352	22·86 „	3·63
Methylformiat, $HCOOCH_3$	60	32·3	8·87 (19°) „	0·975	0·743	22·74 „	3·32
20. Isobutylformiat, $HCOOC_4H_9$	102		7·28 (23°) *Land.-J.*	0·872	0·776	15·84 *Sch.*	3·39
		97					
Amylnitrat, $C_5H_{11}ONO_2$	133	147	8·95 (18°) *Math.*	0·998	0·728	15·41 „	3·55
Merkaptan, C_2H_5SH	62	36·2	7·95 (20°) *Aug.*	0·837	0·835	18·95 *R.-S.*	3·17
Chinolin, C_9H_7N	129	235	8·9 (20°) *Turner*	1·094	0·66	21·17 *R.-G.*	3·56
Äthylbromid, C_2H_5Br	109	38·4	9·7 (18°) „	1·460	0·509	21·84 *Sch.*	3·89

Solvens	M	$T_\sigma - 273°$	K_t	d_t	$\frac{K_t-1}{(K_t+2)d_t}=K_1$	γ_σ	$\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ ~ konst.
Phenol, C_6H_5OH	94	181°	9·7 (46°) *Drude*	1·050	0·708	22·80 *R.-A.*	3·34
Brombenzol, C_6H_5Br	157	157	9·82 (20°) *Aug.*	1·491	0·500	20·59 *Sch.*	3·75
Thionylchlorid, $SOCl_2$	118·9	78	9·05 (22°) *Schl.*	1·634	0·446	22·70 *R.-S.*	3·43
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	134·9	70	9·15 (22°) „	1·661	0·440	21·59 „	3·74
Isovaleraldehyd, C_4H_9COH	86	93	10·1 (17°) *Drude*	0·803	0·937	16·34 *Sch.*	3·60
30. Phenylsenföl, C_6H_5CNS	135	221	11·0 (20°) *Walden*	1·129	0·681	19·32 *G.-B.*	3·60
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	98·9	57·5	10·86 (0°) *Land.-J.*	1·204	0·637	20·13 *Sch.*	3·84
Pyridin, C_5H_5N	79	115·5	12·4 (21°) *Schl.*	0·980	0·807	23·28 *Ren.-G.*	3·86
Methylpropylketon, $CH_3COC_3H_7$	86	103	15·1 (17°) *Drude*	0·835	0·988	16·10 *R.-S.*	3·64
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	153·4	107·5	12·4 (22°) *Walden*	1·671	0·474	20·65 „	3·77
Acetylchlorid, CH_3COCl	78·5	53	15·4 (20°) *Drude*	1·105	0·749	20·21 „	3·65
Acetophenon, $CH_3COC_6H_5$	120	203·7	15·60 (21°) „	1·029	0·806	19·00 *D.-Fr.*	3·86
Capronitril, $C_5H_{11}CN$	97	154	15·5 (22°) *Schl.*	0·805	1·030	15·65 *Sch.*	3·66
Äthylsenföl, C_2H_5CNS	87	131·5	19·4 (20°) *Walden*	0·998	0·862	20·55 *R.-S.*	3·81
Benzaldehyd, C_6H_5COH	106	177	18·1 (19·5) „	1·043	0·816	19·98 „	3·84
40. Aceton, CH_3COCH_3	58	58	20·7 (20°) *Drude*	0·792	1·096	18·26 „	3·51
Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$	72	78	17·8 (17°) „	0·811	1·046	17·53 *Dut.-Fr.*	3·76
n-Butyronitril, C_3H_7CN	69	118	20·3 (21°) *Schl.*	0·790	1·096	16·8 *Ren.-G.*	3·25
Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	102	138	20·7 (18°) *Walden*	1·078	0·805	17·09 *R.-S.*	3·42
Ammoniak (flüss.), NH_3	17	34	21 (—34°) *Goodw.-Th.*	0·675	1·288	43·2 *Grunm.*	3·95
Benzonitril, C_6H_5CN	103	190	26·0 (21°) *Drude*	1·006	0·888	19·29 *Ren.-G.*	3·80
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	75	114·5	29·5 (18°) *Schl.*	1·052	0·860	20·96 *Sch.*	3·49
Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	87	143·5	31·0 (12°) *Math.*	1·021	0·890	20·44 „	3·78
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	123	208	34·0 (17°) *Drude*	1·209	0·758	20·45 *G.-B.*	3·96
Methylrhodanid, CH_3SCN	73	133	35·9 (20°) *Walden*	1·075	0·857	23·28 *Sch.*	3·59
50. Nitromethan, CH_3NO_2	61	101·5	40·4 (20°) *Schl.*	1·137	0·817	25·57 „	3·40
Glykol, $(CH_2OH)_2$	62	107·4	46·0 (1°) *Walden*	1·127	0·832	28·90 *R.-S.*	3·17

Nichtassoziierte Stoffe mit sehr kleiner Dielektrizitätskonstante ($K_t = 1.8$ bis 4).

Solvens	M	$T_\sigma - 273^\circ$	K_t	d_t	$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t} = K_1$	γ_σ	$\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim$ konst.
Benzol, C_6H_6	78	80°	2·25 (7·1°) *Land.-J.*	0·938	0·323	20·87 *Sch.*	1·49
Toluol, $C_6H_5 . CH_3$	92	110	2·37 (12·4°) „	1·006	0·361	18·11 „	1·56
Schwefelkohlenstoff, CS_2	76	47	2·64 (17°) *Drude*	1·264	0·280	27·68 *R.-S.*	1·84
Amylen, C_5H_{10}	70	36·8	2·21 (0°) *Land.-J.*	0·683	0·419	15·12 *Sch.*	1·43
Thiophen	84	84	2·76 (16°) *Turner*	1·070	0·346	23·73 „	1·93
Chlorkohlenstoff, CCl_4	153·8	76·7	2·25 (18°) *Drude*	1·598	0·184	19·36	1·57
Hexan, C_6H_{14}	86	68	1·85 (11·2°) *Land.-J.*	0·789	0·333	13·60 „	1·14
Oktan, C_8H_{18}	114	125	1·94 (14°) „	0·824	0·335	11·57 *R.-S.*	1·11
Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$	120	164·5	2·30 (14°) „	0·979	0·349	14·77 *Sch.*	1·41

Stark assoziierte Stoffe (Assoziationsfaktor $x = 1.5$ bis 2).

Solvens	M	$T_\sigma - 273^\circ$	K_t	d_t	$\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t} = K_1$	γ_σ	$\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim$ konst.
Propionitril, C_2H_5CN	55	97°	27·2 (20°) *Walden*	0·782	1·147	17·90 *R.-G.*	3·05
Acetonitril, CH_3CN	41	81·2	36·4 (20°) „	0·783	1·177	20·67 „	2·82
Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$	88	131°	15·57 (15°) *Ratz*	$v_t = 1.228$	1·028	14·8 *R.-S.*	3·31
Isobutylalkohol, C_4H_9OH	74	108·4	18·9 (18°) *Turner*	0·800	1·071	15·74 „	3·27
Äthylalkohol, C_2H_5OH	46	78	26·28 (15°) *Ratz*	$v_t = 1.260$	1·14	16·80 „	2·48
Methylalkohol, CH_3OH	32	65·8	35·4 (13°) *Land.-J.*	0·798	1·152	18·05 „	1·97
Ameisensäure, $HCOOH$	46	100	58·5 (16°) *Drude*	1·208	0·789	28·61 „	2·80
Wasser, H_2O	18	100	81·1 (18°) *Turner*	0·9986	0·97	57·2 „	2·68

Schlundt[1]), Jahn und Möller[2]), sowie meinen eigenen teils publizierten[3]), teils oben mitgeteilten Daten. Die numerischen Daten für die Oberflächenspannung γ_σ beim Siedepunkte sind den früheren Abschnitten dieser Untersuchung entlehnt worden; die Abkürzungen der einzelnen Forschernamen sind die gleichen: Ramsay und Shields (*R.-S.*), Schiff (*Sch.*), Ramsay und Aston (*R.-A.*), Renaud und Guye (*R.-G.*), Dutoit und Friderich (*D.-Fr.*), Guye und Baud (*G.-B.*), Grunmach (*Grunm.*).

Aus den vorstehenden Tabellen ergibt sich nun folgendes Bild. Da die Clausius-Mossottische Theorie ja nur in grober Annäherung gilt, falls wir Stoffe von mannigfaltiger Konstitution und weitauseinanderstehenden Dielektrizitätskonstanten miteinander vergleichen, so stand für uns von vornherein fest, dass der Ausdruck $\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ nur angenähert konstant sein würde, analog dem Ausdruck $\frac{R^2 . \gamma_\sigma}{T_\sigma}$. Tatsächlich können wir im allgemeinen hier wie dort drei Gruppen von Substanzen unterscheiden, wenn wir die numerischen Werte von $\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma}$ ins Auge fassen.

Erstens: Die grosse Zahl von Solventien, für welche der Ausdruck $\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim 3{\cdot}6$ beträgt; in dieser Gruppe finden wir Flüssigkeiten von sehr verschiedenartiger Zusammensetzung; sowohl der Fett-, als auch der aromatischen Reihe angehörige halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Nitro- und Cyanverbindungen, Amine, Aldehyde, Ketone, Ester u. a. Der Assoziationsgrad x all dieser Verbindungen ist gering; in der Meistzahl der Fälle beträgt $x = 1$, und nur bei einigen Stoffen ist er grösser als 1 (z. B. Glykol mit $x = 1{\cdot}4$, Nitromethan $x = 1{\cdot}4$, Methylrhodanid $x = 1{\cdot}3$, Aceton $x = 1{\cdot}3$, Methylformiat $x = 1{\cdot}2$, Ammoniak $x =$ etwa 1·1). Dagegen bewegt sich das Molekulargewicht zwischen $M = 17\,(NH_3)$ bis 188 (Äthylenbromid), und die Siedetemperatur schwankt zwischen $\sigma = -34^0\,(NH_3)$ bis $+\,235^0$ (Chinolin). Die Dielektrizitätskonstanten dieser Stoffe weisen Werte zwischen $K_t = 4{\cdot}4$ bis 46·0 auf. — Diesen in weiten Grenzen schwankenden physikalischen Eigenschaften steht nun gegenüber der um einen Mittelwert etwa 3·6 sich bewegende Aus-

[1]) Journ. Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 385 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 173 (1903).

druck $\frac{M.K_1.\gamma_\sigma}{T_\sigma}$. In roher Annäherung können wir immerhin setzen $\frac{M.K_1.\gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim$ konst. $\sim 3{\cdot}6$, wenn $K_1 = \frac{K_t - 1}{K_t + 2} \cdot \frac{1}{d_t}$ bedeutet.

Da es sich hierbei um recht zahlreiche Stoffe von verschiedenartiger chemischer Konstitution und erheblich divergierenden physikalischen Eigenschaften handelt, so wird man dieser Beziehung eine allgemeinere Bedeutung beimessen können.

Zweitens: Im Gegensatz zu der ersten Gruppe gehören zu der zweiten Klasse nichtassoziierte Medien mit sehr kleinen Dielektrizitätskonstanten ($K = 1{\cdot}8$ bis etwa 4); infolge dessen handelt es sich um sogenannte „indifferente" Solventien: Kohlenwasserstoffe der Fett- und aromatischen Reihe u. a. Der Ausdruck $\frac{K_1.M.\gamma_\sigma}{T_\sigma}$ weist ebenfalls sehr kleine Werte (1·1 bis 2) auf. Aus den oben zitierten Untersuchungen von Landolt und Jahn folgt, dass nur für die Paraffine die Maxwellsche Beziehung: Brechungsexponent $A = \sqrt{K}$ zutrifft. Demzufolge muss z. B. für Hexan und Oktan $\frac{R^2.\gamma_\sigma}{T_\sigma} = \frac{K_1.M.\gamma_\sigma}{T_\sigma}$ sein, was tatsächlich der Fall ist.

Nehmen wir den aus der Molekularrefraktion $R^2 = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \frac{M}{d}$ sich ergebenden Wert für das molekulare Innenvolumen der Fettkörper als normal an, da er der Forderung der van der Waalsschen Theorie entspricht $\left(x = \frac{b_K}{4\sqrt{2}}\right)$, so steht dem Ausdruck $\frac{R^2.\gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim 1{\cdot}2$ der auf die Dielektrizitätskonstante K bezogene Ausdruck $\frac{K_1.\gamma_\sigma.M}{T_\sigma} \sim 3{\cdot}6$ gegenüber, welcher für dieselben Körper demnach einen dreimal so grossen Zahlenwert des molekularen Innenvolumens ergibt, z. B.:

	Äther	Valeraldehyd	Äthylformiat	Amylnitrat	Äthylmerkaptan	Äthylbromid	Ammoniak
$\frac{R^2.\gamma_\sigma}{T_\sigma} =$	1·12	1·12	1·07	1·21	1·17	1·33	1·02
$\frac{K_1.M.\gamma_\sigma}{T_\sigma} =$	2·8	3·60	3·45	3·55	3·17	3·89	3·95

Drittens: Die stark assoziierten Medien bilden auch hier eine Gruppe für sich. Während aber auf Grund der Molekularrefraktion das Produkt $\frac{R^2.\gamma_\sigma}{T_\sigma} < 1{\cdot}2$, bzw. 0·44 bis 1·09 beträgt, und diese kleinsten

Werte gerade für die assoziierten Medien charakteristisch sind, führt die Benutzung der Dielektrizitätskonstanten zu Werten:

$$\frac{K_1 . M . \gamma_\sigma}{T_\sigma} < 3{\cdot}6 > 2,$$

welche eine Zwischenstellung einnehmen. Diese Abweichung ist durch die verschieden grossen Werte des Innenvolumens bedingt: die Dielektrizitätskonstanten ergeben bei den assoziierten Stoffen ausnehmend grosse Werte für $\frac{K-1}{(K+2)d}$, während die zugehörige spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ sehr kleine Werte aufweist.

Resümieren wir die Ergebnisse der Untersuchung über die Verknüpfung der Dielektrizitätskonstante mit der Oberflächenspannung, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Für eine grosse Schar von Stoffen, die den verschiedenartigsten Körperklassen angehören, gilt beim Siedepunkte T_σ in roher Annäherung die Relation:

$$\frac{(K-1) . M}{(K+2)d} \cdot \frac{\gamma_\sigma}{T_\sigma} \sim \text{konst.} \sim 3.6.$$

Die Kohlenwasserstoffe und analoge Körper mit sehr kleinen Dielektrizitätskonstanten sowie auch stark assoziierte Medien (z. B. Hydroxy- und Cyanverbindungen) nehmen eine abweichende Stellung ein.

2. Die mit Hilfe der Molekularrefraktion $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2} = R^2$ ausgewerteten Innen- oder Kernvolumina der Molekeln sind erheblich kleiner als die mittels der Dielektrizitätskonstanten ermittelten Werte $\frac{M}{d} \cdot \frac{K-1}{K+2}$; letztere stellen annähernd die dreifachen Werte dar gegenüber den theoretisch geforderten und den refraktometrisch ermittelten. Beide. Methoden messen daher verschiedene molekulare Innenvolumina Eine Deutung dieser Tatsache liesse sich erreichen, wenn wir annehmen, dass die Molekeln, bzw. Atome aus einem gut leitenden dichten Kerne und einer schlechter leitenden, weniger dichten Hülle bestehen; die optische Refraktion würde dann ein Mass des Kernes bilden und — nach J. Traube — proportional der Anzahl der Valenzen sein, während die für sehr lange Wellen gemessene elektrische Refraktion das Volumen des Kernes plus der schlechtleitenden Hülle messen würde[1]).

---

[1]) Vgl. a. Nernst, Theoretische Chemie, S. 318 (1907), und J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie, S. 162, 134 (1908).

Das Verhalten z. B. der hydroxyl- und cyanhaltigen Körper, bzw. der sogenannten assoziierten Stoffe weist eine noch grössere Diskrepanz zwischen den optisch und elektrisch ermittelten Innenvolumina auf; so stehen für Wasser beide Werte im Verhältnis 0·57 : 2·68, für Acetonitril wie 0·65 : 2·85, für Ameisensäure wie 0·66 : 2·80, also nahezu wie 1 : 5. Alle diese Substanzen haben eine grosse Dielektrizitätskonstante und — nach Drude — oft anomale Dispersion für elektrische Wellen, deren Länge im Vergleich zur Grösse einer Molekel ungeheuer gross ist. Alle diese Stoffe enthalten aber polyvalente Atome, die demnach zur Betätigung von Restattraktionen befähigt sind; „dies lässt vermuten, dass die grosse Restattraktion zwischen den Molekeln zur Bildung von Aggregaten Veranlassung gibt, die eine sehr grosse Anzahl von Molekeln enthalten, und dass der aussergewöhnlich hohe Wert der spezifischen Induktionskapazität von der Anwesenheit solcher Aggregate in diesen Flüssigkeiten herrührt" (J. J. Thomson, loc. cit.).

Es erübrigt noch, auf einen andersgearteten Parallelismus zwischen Oberflächenspannung und Dielektrizitätskonstante einzugehen. Von mir und Centnerszwer[1]) ist seinerzeit darauf hingewiesen worden, dass zwischen der „gehobenen Molekelzahl N" nach Schiff und der dissoziierenden Kraft (bzw. Dielektrizitätskonstante) der Medien ein Parallelismus besteht. Zu diesem Behufe mussten damals die für die Siedetemperaturen gültigen Daten von N mit den für die Zimmertemperatur bestimmten Dielektrizitätskonstanten verglichen werden. Da nun meine frühere Untersuchung[2]) auch die auf 20° berechneten Werte für die Oberflächenspannung gibt, so habe ich eine neue und ausgedehntere Prüfung der besagten Relation vorgenommen.

Wie aus dem ersten Teil der tabellierten Daten zu ersehen ist, gilt für die aliphatischen Verbindungen in weitem Umfang die Beziehung, dass bei 20° die gehobene Molekelzahl N, bzw. der Quotient $\frac{\gamma_{20}}{M} = \frac{\text{Oberflächenspannung}}{\text{Molgewicht}}$ annähernd parallel geht den Dielektrizitätskonstanten K_{20}. Diesem Parallelismus gehorchen jedoch nicht die aromatischen (zyklischen) Verbindungen, Schwefelkohlenstoff u. a.

Alsdann sei noch erwähnt, dass nach Hesehus[3]) direkt zwischen der Oberflächenspannung γ und den Dielektrizitätskonstanten K bei Zimmertemperatur ein Parallelismus bestehen soll. Ein Durchmustern

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 563 (1902); **46**, 172 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1909).

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. [2] **31**, 130 (1899).

Aliphatische Verbindungen (bei 20°).

Solvens	M	Spezifische Kohäsion a^2 bei 20°	Oberflächenspannung γ bei 20°	$\frac{\gamma}{M}$	Dielektr.-Konstante K_t bei 20°
Wasser, H_2O	18	14·82	72·53	4·03	82
Ameisensäure, $HCOOH$	46	6·37	37·2	0·81	62—57
Glykol, $(CH_2OH)_2$	62	8·47	46·49	0·74	ca. 34
Methylalkohol, CH_3OH	32	5·94 *R.-Sh.*	23·02 *R.-Sh.*	0·72	34—33
Acetonitril, CH_3CN	41	7·53	28·17	0·69	37
Nitromethan, CH_3NO_2	61	6·69	37·31 *Sch.*	0·61	40
Methylrhodanid, CH_3CNS	73·1	7·23	38·04 „	0·52	36·6
Propionitril, C_2H_5CN	55	6·91	26·37	0·48	27
Äthylalkohol, C_2H_5OH	46	5·89 „	22·03 *R.-Sh.*	0·48	26
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	75	—	31·70 „	0·42	25·7—29·5
Äthylrhodanid, C_2H_5CNS	87	6·89 *Schiff*	35·15 *Schiff*	0·41	26·5—31·2
Aceton, CH_3COCH_3	58	—	23·3 *R.-Sh.*	0·40	20·6—25
Äthylnitrat, $C_2H_5ONO_2$	91	5·41	29·39 *Sch.*	0·32	17·7—19·6
Acetylchlorid, CH_3COCl	78·5	—	25·0 *R.-Sh*	0·32	15·5—25·3
Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	102	—	31·80 „	0·31	18
i-Valeraldehyd, $C_5H_{10}O$	86	6·03 „	23·67 *Schiff*	0·28	10—12
Thionylchlorid, $SOCl_2$	118·9	3·83	30·80	0·26	9·1
Äthylbromid, C_2H_5Br	109	3·40 „	24·25 „	0·22	8·9—9·7
Oxalsäurediäthylester	146	6·05 „	32·02 „	0·22	8·1
Äthyljodid, C_2H_5J	156	3·15	30·0 „	0·20	7·4
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	88	5·35	23·60	0·27	6·1
Äthylpropionat, $C_2H_5COOC_2H_5$	102	—	22·70 *R.-Ast.*	0·22	5·6—6·0
Äthylbutyrat, $C_3H_7COOC_2H_5$	116	5·64 „	24·40 *Sch.*	0·21	5·0
Chloroform, $CHCl_3$	119·4	—	26·32 *R.-Ast.*	0·22	5·0
Äther, $(C_2H_5)_2O$	74	4·71	16·27	0·22	4·5
Acetal	118	5·30	21·47 *Sch.*	0·18	ca. 3·6
n-Hexan, C_6H_{14}	86	—	17·40	0·20	1·9
Chlorkohlenstoff, CCl_4	154	3·29	25·68	0·17	2·2
Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$	171	2·20	14·20 *R.-Sh.*	0·08	2
Zinnchlorid, $SnCl_4$	260	—	27·6 *Kistj.*	0·11	2

Aromatische (zyklische) Verbindungen.

Solvens	M	Spezifische Kohäsion a^2 bei 20°	Oberflächenspannung γ bei 20°	$\frac{\gamma}{M}$	Dielektr.-Konstante K_t bei 20°
Benzol, C_6H_6	78	6·51	28·09	0·36	2·25
Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$	120	6·51	27·16	0·23	2·30
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	112·5	6·0	32·2	0·29	ca. 8
Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$	120	—	38·62	0·32	16·2—18·6
Benzonitril, C_6H_5CN	103	7·60	37·2	0·36	26
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	123	7·24	46·08	0·38	37
Furfurol, $C_5H_4O_2$	96	7·71 *Sch.*	43·85	0·46	39·4
Piperidin, $C_5H_{11}N$	85	—	29·3 *R.-Sh.*	0·35	5·8
Chinolin, C_9H_7N	129	—	44·6 „	0·35	8·8
Anilin, $C_6H_5NH_2$	93	8·42	41·70	0·45	7·1
Pyridin, C_5H_5N	79	—	38·0 „	0·48	12·4
Schwefelkohlenstoff, CS_2	76	5·40	33·60	0·44	2·6

der obigen Tabellen ergibt jedoch zu zahlreiche und regellose Abweichungen, als dass wir von einer allgemeinen Bedeutung dieser Beziehung reden könnten.

Dielektrizitätskonstante, Verdampfungswärme und Binnendruck.

Den ersten Versuch zur Auffindung eines Zusammenhanges zwischen den Dielektrizitätskonstanten K_t und den latenten Verdampfungswärmen λ unternahm Obach[1]); durch Vergleichung der ersteren (bei etwa 20°) mit den letzteren (beim Siedepunkte) konnte er konstatieren, dass für gewisse homologe Reihen (z. B. der Fettalkohole und Fettsäureester) zwischen K_t und λ eine direkte Proportionalität besteht, und zwar ergab sich für

	Die Ameisensäureester	Essigsäureester	Ester $RCOOC_2H_5$	Alkohole ROH	Benzoesäureester
$\frac{\lambda}{K_t}$ =	9·3—10·7	12·0—12·8	10·1—13·5	7·0—8·1	9·9—11·2

Wie aus der von mir gegebenen Zusammensetzung der Daten für λ und K_t zu ersehen ist, versagt diese einfache Proportionalität $\frac{\lambda}{K_t}$ hinsichtlich der Verbindungen, die ganz verschiedenen Körperklassen angehören. Gerade diese Verbindungen sind es aber, die ich miteinander vergleichen und einer wenn auch annähernden Regelmässigkeit unterordnen wollte.

Hierbei ging ich von der oben gefundenen Beziehung zwischen der spezifischen Refraktion $r^2 = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d}$ und der latenten Verdampfungswärme λ beim Siedepunkte aus; es hatte sich ergeben, dass $\frac{\lambda}{r^2} \sim 310$ beträgt. Da nun zwischen dem Brechungsexponenten n und der Dielektrizitätskonstante K ein Zusammenhang besteht und wir statt des spezifischen Volumens r^2 auch das dielektrisch ausgewertete Volumen $K_1 = \frac{K_t - 1}{(K_t + 2)\,d_t}$ verwenden können, so war zu erwarten, dass auch zwischen der latenten Verdampfungswärme λ beim Siedepunkte und dem spezifischen Volumen K_1 ein Parallelismus, bzw. eine annähernde Proportionalität $\frac{\lambda}{K_1} \sim$ konst. sich konstatieren liesse. Hierbei

[1]) Phil. Mag. [5] **32, 117** (1891).

mussten wir wiederum K_1 als konstant für jeden Stoff voraussetzen, d. h. den für t^0 ermittelten Wert ohne weiteres auf die Siedetemperatur übertragen.

Die Dielektrizitätskonstante können wir aber auch mit dem Binnen- oder Normaldruck K_S in Beziehung bringen. Die Stefansche Gleichung für den Binnendruck (K_S) lautet: $K_S = \frac{M.\lambda}{2V}$; V bedeutet das Molekularvolumen $= \frac{M}{d_\sigma}\cdot$ Dann können wir auch schreiben $K_S = \frac{\lambda}{2v}$, wenn $v = \frac{1}{d_\sigma}$ das spezifische Volumen ist, oder $K_S = \frac{\lambda . d_\sigma}{2}\cdot$ Für die Siedepunkte als übereinstimmende Temperaturen können wir alsdann die letztere Gleichung mit der obigen Beziehung $\frac{\lambda}{K_1} \sim$ konst. verknüpfen:

$$K_S = \frac{\lambda . d_\sigma}{2} = \text{konst. } K_1 . d_\sigma, \text{ bzw. } \frac{K_S}{K_1 . d_\sigma} = \text{konst.}$$

Das Produkt $K_1 . d_\sigma$ ist nun die auf die Siedetemperatur bezogene Grösse $\frac{K_\sigma - 1}{K_\sigma + 2} = u$, d. h. nach Clausius-Mossotti der für diese Temperatur gültige Bruchteil des von den Molekeln wirklich eingenommenen Raumes.

Da wir ferner — in Übereinstimmung mit der Theorie van der Waals — gefunden hatten[1]), dass $\frac{K_S}{\pi} = \frac{\text{Binnendruck}}{\text{krit. Druck}} \sim 34$ ist, so sollte auch beim Siedepunkte

$$\frac{K_\sigma - 1}{K_\sigma + 2} : \pi = \frac{u}{\pi} \sim \text{konst. sein.}$$

Zur Prüfung dieser drei Wechselbeziehungen soll die nachfolgende Zusammenstellung dienen:

Die Tabelle ist ohne weiteres verständlich. Die Daten für K_t und λ sind die bereits oben benutzten; die Werte für die Binnendrucke K_S (bezogen auf die Siedetemperaturen der Stoffe) habe ich meinen[1]) früheren Berechnungen entlehnt; daselbst finden sich auch die Daten für die Dichten d_σ beim Siedepunkte und die kritischen Drucke π.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 394, 424 (1909).

Dielektrizitätskonstante, Verdampfungswärme, Binnendruck und kritischer Druck.

Solvens	Dielektrizitäts-konstante K_t	$K_1 = \frac{K_t - 1}{(K_t + 2)d_t}$	Verdampfungs-wärme λ_σ	$\frac{\lambda_\sigma}{K_1} \sim$ Konst.	d_σ	$u = K_1 . d_\sigma$	Binnen-druck K_s	$\frac{K_s}{u}$	Krit. Druck π	$\frac{u}{\pi}$
1. Isoamyläther, $(C_5H_{11})_2O$	2·93 (21°)	0·504	53·1 *Kurbat.*	110	—	—	—	—	—	—
Acetal, $C_6H_{14}O_2$	3·59 (21°)	0·562	66·2	120	0·736	0·414	1000	24.10[2]	—	—
Kresolmethyläther	3·47 (18°)	0·465	50·2	110	—	—	—	—	—	—
Äther, $(C_2H_5)_2O$	4·63 (0°)	0·744	84·5	115	0·695	0·517	1220	24 „	36·3	0·014
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	9·10 (8°)	0·784	92·2	120	0·873	0·684	1650	24 „	49·2	0·014
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	6·11 (20°)	0·700	83·1	120	0·730	0·511	1340	26 „	38·0	0·014
Propylacetat, $CH_3COOC_3H_7$	6·64 (0°)	0·721	77·1 *Schiff* 83·2 *Young*	110 120	0·792	0·571	1140	20 „	34·8	0·016
Äthylisovalerat, $C_4H_9COOC_2H_5$	4·71 (18°)	0·634	67·8 *Brown*	110	—	—	—	—	—	—
Diäthyloxalat, $(COOC_2H_5)_2$	8·08 (21°)	0·653	72·7 *Andr.* 68·8 *Lugin.*	110 110	—	—	—	—	—	—
10. Methylbenzoat, $C_6H_5COOCH_3$	6·62 (18°)	0·602	68·7	110	0·898	0·541	1290	24 „	—	—
Äthylbenzoat, $C_6H_5COOC_2H_5$	6·03 (19°)	0·596	64·4 *Kurbat.*	110	—	—	—	—	—	—
Acetaldehyd, CH_3COH	21·8 (10°)	1·100	136·4	120	0·773	0·851	2200	26 „	—	—
Chloral, CCl_3COH	6·67 (20°)	0·433	54·1	125	1·382	0·598	1570	26 „	—	—
Benzaldehyd, C_6H_5COH	18·1 (19·5°)	0·816	89·2	110	—	—	—	—	—	—
Äthyljodid, C_2H_5J	7·42 (18°)	0·352	46·0	130	1·811	0·638	1730	27 „	—	—
Äthylbromid, C_2H_5Br	9·7 (18°)	0·509	58·6	115	1·413	0·719	1720	24 „	53	0·014
Benzylchlorid, C_7H_7Cl	7·1 (10·5°)	0·600	72·8	120	—	—	—	—	—	—
Brombenzol, C_6H_5Br	9·82 (20°)	0·500	55·3	110	1·309	0·655	1515	23 „	44·6	0·015
Epichlorhydrin	22·4 (22°)	0·746	82·6	120	1·057	0·792	1830	23 „	—	—
20. Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	10·86 (0°)	0·637	67·0 *Berth.* 72·3 *Beckm.*	110 115	1·114	0·710	1570	22 „	50	0·014
Thionylchlorid, $SOCl_2$	9·05 (22°)	0·446	54·5	120	1·521	—	—	—	—	—
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	9·15 (22°)	0·440	49·4	110	1·560	0·693	1680	24 „	—	—
Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	12·4 (22°)	0·474	52·6	110	1·510	0·716	1590	22 „	—	—
Isobutylamin, $C_4H_9NH_2$	4·43 (21°)	0·729	—	—	0·687	0·511	1360	26 „	—	—
Pyridin, C_5H_5N	12·4 (21°)	0·807	101·4	125	0·883	0·713	1840	26 „	—	—
Piperidin, $C_5H_{11}N$	5·8 (20°)	0·716	88·9	120	0·780	0·559	1470	26 „	45·9	0·012
Chinolin	8·9 (20°)	0·660	79·6	120	0·921	0·608	1540	25 „	(44·7)	0·014
Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	31·0 (12°)	0·890	—	—	0·869	0·774	1765	23 „	—	—
Phenylsenföl, C_6H_5NCS	11·0 (20°)	0·681	73·7	110	0·940	0·640	1440	23 „	—	—
30. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	20·7 (18°)	0·805	92·6	115	0·930	0·750	—	—	46·2	0·016

Solvens	Dielektrizitäts-konstante K_t	$K_1 = \frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t}$	Verdampfungs-wärme λ_σ	$\frac{\lambda_\sigma}{K_1}$ ~ Konst.	d_σ	$u = K_1 . d_\sigma$	Binnen-druck K_s	$\frac{K_s}{u}$	Krit. Druck π	$\frac{u}{\pi}$
Essigsäure, CH_3COOH	9·7 (18°, *Franke*)	0·710	84·9 (*Berth.*)	125	—	—	—	—	—	—
Aceton, CH_3COCH_3	20·7 (20°)	1·096	125·3	110	0·751	0·821	1900	23.10²	60	0·014
Acetylchlorid, CH_3COCl	15·4 (20°)	0·749	78·9	110	1·057	0·792	—	—	—	—
Isobutylalkohol, C_4H_9OH	19·3 (14°, *Jahn*)	1·064	134·3 *Lugin.*	125	0·7265	0·773	—	—	—	—
Gärungsamylalkohol, $C_5H_{11}OH$	16·7 (13°, *Ld.-Jahn*)	1·028	115·6 „ 125·1 *Brown*	110 120	0·715	0·735	—	—	—	—
Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$	16·3 (21°)	0·802	101·4 *Lugin.*	125	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	34·0 (17°)	0·758	81·4 „	110	1·000	0·758	1610	21 „	—	—
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	29·5 (18°)	0·860	92·0	110	0·933	0·802	2050	26 „	—	—
Benzonitril, C_6H_5CN	26·0 (21°)	0·888	88	100	0·847	0·752	1560	21 „	—	—
40. Butyronitril, C_3H_7CN	20·3 (21°)	1·096	114·9	110	0·700	0·767	1670	22 „	—	—
Propionitril, C_2H_5CN	27·2 (22°)	1·147	134·4	120	0·701	0·804	2000	25 „	54 (*Vesp.*)	0·015
42. Furfurol, $C_5H_4O_2$	42·0 (19·5°)	0·803	90·4	110	1·003	0·805	1915	24 „	—	—
			i. M.	115			i. M.	24.10²	i. M.	0·014
Ameisensäure, $HCOOH$	58·5 (16°)	0·789	120·4	153	1·117	0·882	—	—	—	—
Nitromethan, CH_3NO_2	40·4 (20°)	0·817	114·8	141	1·024	0·837	ca. 2500	30.10²	—	—
Cyanwasserstoff, HCN	ca. 95 (20°)	1·40	210·7	150	—	—	—	—	—	—
Acetonitril, CH_3CN	36·4 (20°)	1·177	172·1	146	0·716	0·843	„ 2600	31 „	48 (?)	0·017
Methylrhodanid, CH_3SCN	35·9 (20°)	0·857	123 (?)	144	0·925	0·793	„ 2180	27 „	—	—
Ammoniak, NH_3	21 (—34°)	1·288	341	265	0·675	0·869	„ 4400	51 „	115	0·008
Glykol, $(CH_2OH)_2$	46·0 (1°)	0·832	194	233	—	—	—	—	—	—
Methylalkohol, CH_3OH	35·4 (13°)	1·150	262	228	0·748	0·860	„ 3500	40 „	78·5	0·011
Wasser, HOH	81·1 (18°)	0·97	536	553	0·958	0·929	„ 10000	100 „	200	0·005
Benzol, C_6H_6	2·25 (7·1°)	0·323	93·5	290	0·811	0·262	1570	60.10²	47·9	0·0055
Toluol, $C_6H_5 . CH_3$	2·37 (12·4°)	0·361	83·6	230	0·778	0·262	1360	52 „	41·6	0·0063
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4	2·25 (18°)	0·184	46·4	220	1·480	0·272	1450	53 „	45·0	0·0061
n-Hexan, C_6H_{14}	1·85 (11·2°)	0·333	79·3	240	0·614	0·204	1030	50 „	30·0	0·0068
n-Oktan, C_8H_{18}	1·94 (14°)	0·335	70·9	210	0·612	0·205	890	50 „	26·9	0·0076
Brom, Br_2	4·6 (1°)	0·172	43·7	250	2·982	0·513	2660	52 „	(86·4)	0·0060
Schwefelkohlenstoff, CS_2	2·64 (17°)	0·280	83·8	299	1·223	0·342	2150	63 „	(74)	0·0046
							i. M.	54.10²		

Die vorstehende tabellarische Zusammenstellung zeigt nun folgendes:

Erstens: Für eine grössere Anzahl nicht oder wenig assoziierter Solventien, die verschiedenen chemischen Körperklassen angehören (z. B. die Äther, Ester, Alkohole, Aldehyde, Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, Amine, Nitrile, Nitroverbindungen) besteht zwischen den Werten für $K_1 = \frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t}$, d. h der spezifischen elektrischen Refraktion (= Kernvolumen der Gewichtseinheit) und der latenten Verdampfungswärme λ_σ beim Siedepunkte eine direkte Proportionalität; im allgemeinen beträgt $\frac{\lambda_\sigma}{K_1} \sim 115$. Trotzdem die Werte der Dielektrizitätskonstanten von $K_t = 2{\cdot}93$ bis $K_t = 42{\cdot}0$ sich erstrecken und die latenten Verdampfungswärmen zwischen $\lambda = 50$ und 134 variieren, ist $\frac{\lambda_\sigma}{K_1} = 115 \pm 5$. Beziehen wir alles auf molekulare Mengen, so erhalten wir $\frac{M\lambda}{M.K_1} = 115 \pm 5$. Da $MK_1 = \frac{M}{d} \frac{K-1}{K+2}$ derjenige Raum ist, welcher von der Materie eines Mols (mit dem Molekulargewicht M und der Dichte d) tatsächlich ausgefüllt wird, so besagt der obige Ausdruck, dass für die tabellierten Flüssigkeiten bei deren Siedepunkten zum Verdampfen je einer wahren Volumeneinheit die gleiche Wärmemenge erforderlich ist. Die stark assoziierten Stoffe (Wasser, Alkohole, Säuren u. a.) weisen ein andres Verhalten auf, die zum Verdampfen erforderliche Wärmemenge, bzw. $\frac{\lambda_\sigma}{K_1}$ ist grösser als 115. Ein analoges Bild zeigen die nichtassoziierten Stoffe mit extrem kleinen Dielektrizitätskonstanten ($K \gtrless 2$), d. h. die Kohlenwasserstoffe der Fett- und aromatischen Reihe, die Polyhalogenverbindungen u. a.

Zweitens: Wenn $u = \frac{K-1}{K+2}$ ($= K_1 . d_\sigma$) den auf die Siedetemperatur bezogenen Bruchteil des Gesamtraumes bedeutet, welcher von der Materie wirklich eingenommen wird, und K_s der ebenfalls für die Siedetemperatur gültige Binnendruck des betreffenden Körpers ist, dann ergibt sich für die erste Gruppe der tabellierten Flüssigkeiten ($K_t = 2{\cdot}93$—$42{\cdot}0$), dass der Quotient zwischen dem Binnendruck K_s und dem Werte von u annähernd konstant ist, und zwar $\frac{K_s}{u} \sim 24 . 10^2$. Die stark assoziierten Stoffe weichen wiederum ab; es ist $\frac{K_s}{u} > 24 . 10^2$: sie zeigen aber dabei dasselbe Verhalten, wie die Stoffe mit ausnehmend kleinen Dielektrizitätskonstanten, die jedoch nichtassoziiert sind.

Drittens: Vergleicht man die kritischen Drucke π der Stoffe mit

den u-Werten, so zeigt sich, dass für die erste Gruppe der Solventien u annähernd proportional dem kritischen Druck, bzw. $\frac{u}{\pi} \sim 0{\cdot}014$ ist. Die Medien mit den extrem kleinen Dielektrizitätskonstanten liefern für jenen Quotienten etwa nur halb so grosse Werte, also $\frac{u}{\pi} \sim 0{\cdot}006$—$0{\cdot}007$. Die sehr stark assoziierten Stoffe ergeben für den Quotienten $\frac{u}{\pi}$ Werte, die etwa zwischen 0·014 und 0·007 fallen.

Wenngleich die Daten für den Binnendruck K_S und den Bruchteil des Gesamtvolumens u nur Annäherungswerte sind, so können sie immerhin zu Orientierungszwecken dienen. Wir unterscheiden erstens die Hauptgruppe der Medien, welche sehr verschiedenartige Körperklassen repräsentiert, deren Dielektrizitätskonstanten zwischen $K_t = 3$—42 schwanken; für sie gilt $\frac{\lambda_\sigma}{K_1} \sim 115$. Dann tritt uns als eine andre Gruppe die der hochassoziierten Solventien entgegen; sie ist chemisch dadurch charakterisiert, dass sie hauptsächlich die ersten Repräsentanten der homologen Reihe der Alkohole, Säuren, Nitrile, Rhodanide, Nitrokörper enthält, — bekanntlich weichen diese ersten Glieder auch hinsichtlich andrer Gruppenregelmässigkeiten von den höheren Homologen ab: Diese Stoffe sind physikalisch dadurch ausgezeichnet, dass ihre Dielektrizitätskonstanten, Verdampfungswärmen, Binnendrucke und kritischen Drucke sehr hohe Werte annehmen können. Die letzte Gruppe der studierten Solventien enthält nur die sogenannten indifferenten Medien: z. B. Kohlenwasserstoffe und Polyhalogenverbindungen, die äusserst geringe Dielektrizitätskonstanten besitzen und durch die geringste dissoziierende Kraft gekennzeichnet sind. Trotzdem zeigt gerade diese Gruppe hinsichtlich der Zahlenwerte für die Quotienten $\frac{\lambda_\sigma}{K_1}$, bzw. $\frac{K_S}{u}$ und $\frac{u}{\pi}$ die grösste Analogie mit den am höchsten assoziierten Stoffen. Nun hat J. Traube[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die assoziierten Stoffe „keineswegs als atomistische Verbindungen zu deuten sind", sondern „dass es sich hier nur um Flüssigkeiten handelt, deren Moleküle unter einem besonders grossen, innern Drucke stehen". Man wird dieser Ansicht nicht ohne weiteres beipflichten können. Dass die assoziierten Stoffe hohe Binnendrucke aufweisen, ist eine bekannte Tatsache, als eine neue Erklärung gegen die Annahme der Existenz verschieden grosser Molekeln in den assoziierten Flüssigkeiten dürfte sie nicht Beweiskraft genug haben. Dieselben Methoden (z. B. Trou-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 735 (1907). Dazu vgl. Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 643 (1907).

tons Regel, Oberflächenspannung bzw. spezifische Kohäsion, auch Traubes molekular-volumetrische), welche übereinstimmend für ganze Gruppen von Stoffen (Alkoholen, Säuren, Nitrilen usw.) Assoziation ergeben, liefern z. B. für Metalle normale, d. h. einatomige Molekeln. Diese nichtassoziierten Metalle weisen aber gerade die höchsten Binnendrucke auf, beispielshalber das flüssige Quecksilber etwa 34000 Atm., Cadmium 72000 Atm. (nach J. Traubes Berechnungen). Dieselben Methoden ergeben z. B. für Schwefelkohlenstoff den nichtassoziierten Zustand, für Äthylalkohol aber stark assoziierte Molekeln, — nach van der Waals Rechnung besitzt aber CS_2 den Binnendruck 2890 Atm., der Äthylalkohol dagegen 2400 Atm., d. h. der stark assoziierte Alkohol hat einen geringeren Binnendruck als der nichtassoziierte Schwefelkohlenstoff. Wenn es daher im allgemeinen richtig ist, dass stark assoziierte Stoffe auch grosse Binnendrucke besitzen, so ist die Umkehrung dieser Erfahrungstatsache in den Satz: Stoffe mit grossen Binnendrucken sind assoziiert — unzulässig. Ebenso gilt es nicht allgemein, dass „Lösungsmittel von grösserem Binnendruck die Fähigkeit haben, Salze usw. zu dissoziieren“, — Schwefelkohlenstoff mit dem Binnendruck $K = 2890$ tut solches nicht, wohl aber der Äthylalkohol mit dem kleineren K-Wert. Die bisherige Vorstellung von den assoziierten Flüssigkeiten und dem Assoziationsgrad der Molekeln lässt sich ihrerseits mit der Lehre von den Valenzkräften der Atome und Molekeln ursächlich verknüpfen (Abegg); sie gibt uns — wie mir scheint — eine weit anschaulichere und ergiebigere Vorstellung von dem Auftreten der assoziierten Molekeln in Dampfform und in gewissen Lösungsmitteln, ebenso wie von der Spaltung und (elektrolytischen) Dissoziation derselben in andersgearteten Solventien, verdient daher einen Vorzug vor der Annahme Traubes.

Gehen wir von dem annähernden Ausdruck $\frac{\lambda}{K_1} \sim 115$ aus, so können wir die folgende Beziehung aufstellen. Da $\frac{\lambda}{K_1} = \frac{M.\lambda}{M.K_1} \sim 115$, wenn M das Molekulargewicht bedeutet, und da ferner $\frac{M.\lambda}{T} \sim 20{\cdot}7$ nach Trouton beträgt, so ergibt sich aus beiden Relationen

$$\frac{M(K_t - 1)}{d_t(K_t + 2)\,T} = \frac{M.K_1}{T} \sim \frac{20{\cdot}7}{115} \sim 0{\cdot}18, \text{ oder } M.K_1 = 0{\cdot}18\,T,$$

d. h. das dielektrisch ausgewertete molekulare Innenvolumen ist annähernd proportional der absoluten Siedetemperatur T der Stoffe (also auch der kritischen Temperatur).

Die nachstehende tabellarische Zusammenstellung soll dieses Verhalten illustrieren.

Solvens	M	K_t	$M.K_1$	T	$\frac{M.K_1}{T} \sim 0{\cdot}18$	a_0^2	$\frac{M.K_1}{M.a^2} \sim 0{\cdot}16$
Acetal	118	3·59	66·3	376°	0·176	3·66	0·15
Äther	74	4·63	55·1	307·5	0·179	4·52	0·16
Isoamyläther	158	2·93	79·6	449	0·177	—	—
Äthylacetat	88	6·11	61·6	348	0·177	4·27	0·16
Äthylformiat	74	9·10	58·0	326·6	0·178		
Methylbenzoat	136	6·62	81·9	472	0·175	3·92	0·16
Äthylbenzoat	150	6·03	89·4	486	0·184	3·71	0·16
Acetaldehyd	44	21·8	48·4	294	0·165	—	—
Choral	147·5	6·67	63·9	370	0·173	3·02	0·14
Furfurol	96	42·0	76·4	433	0·177	5·20	0·15
Äthyljodid	156	7·42	54·9	345	0·160	2·54	0·14
Äthylbromid	109	9·7	55·5	311·4	0·178	3·15	0·16
Benzylchlorid	126·5	7·09	75·1	451	0·167	4·20	0·14
Brombenzol	157	9·82	78·5	430	0·183	3·20	0·16
Chloranilin	127.5	13·41	83·7	503	0·166	—	—
Sulfurylchlorid	135	9·15	59·4	343	0·173	2·88	0·16
Phosphoroxychlorid	153·5	12·4	72·7	380·5	0·190	2·95	0·16
Äthylenchlorid	98·9	10·9	60·6	356·3	0·170	4·19	0·15
Epichlorhydrin	92·5	22·4	69·0	389·5	0·177	4·65	0·16
Acetylchlorid	78·5	15·4	58·8	326	0·180	—	—
Pyridin	79	12·4	63·8	388·5	0·164	5.55	0·15
Piperidin	85	5·8	60·9	378	0·162	5·10	0·14
Chinolin	129	8·9	85·2	508	0·168	4·68	0·14
Merkaptan	62	7·95	51·8	309	0·168	4·69	0·17
Phenylsenföl	135	11·0	91·9	494	0·186	4·31	0·16
Äthylrhodanid	87	31·0	77·4	416·5	0·186	4·95 (assoz.)	0·18
Propionitril	55	27·2	63.1	370	0·171	assoz.	—
Nitroäthan	75	29·5	64·5	387	0·168	assoz.	—
Nitrobenzol	123	34·0	93·2	481	0·192	4·43	0·17

Stark assoziierte Medien.

Wasser	18	81·1	17·5	373°	0·047	12·14	0·080
Methylalkohol	32	35·4	36·9	338·8	0·109	5·11	0·23
Ameisensäure	46	58·5	36·3	373	0·097	5·29	0 15
Acetonitril	41	36·4	48·3	354	0·136	5·90	0·20
Nitromethan	61	40·4	49·8	374·5	0·133	5·09	0·16
Methylrhodanid	73	35·9	62·6	406	0·154	5·13	0·17

Sogenannte indifferente Medien.

Benzol	78	2·25	25·2	353°	0·071	5·10	0·063
Toluol	92	2·37	33·2	383	0·087	4·64	0·078
n-Hexan	86	1·85	28·6	341	0·084	4·51	0·074
Tetrachlorkohlenstoff	153·8	2·25	28·3	350	0·081	2·66	0·069
Brom	160	4·6	27·5	332	0·083	2·33	0·077
Schwefelkohlenstoff	76	2·64	21·3	319	0·067	4·62	0·061

Wir ersehen unschwer, dass tatsächlich für sehr mannigfach zusammengesetzte Solventien (Äther, Ester, Aldehyde, Halogenkohlenwasserstoffe, Basen, Nitrokörper u. a.), deren Molekulargewichte $M = 44$ bis 158, Siedepunkte $T = 294^0$ bis 508^0 und Dielektrizitätskonstanten $K_t = 2{\cdot}93$ bis $42{\cdot}0$ betragen, der Quotient des dielektrischen Molekularvolumens und der absoluten Siedetemperatur annähernd konstant ist, bzw. $\frac{M}{d_t} \cdot \frac{K_t - 1}{K_t + 2} : T \sim 0{\cdot}18$. Eine andre Gruppe bilden die Stoffe mit sehr kleinen Dielektrizitätskonstanten, für welche jener Quotient etwa nur halb so gross ist, während drittens die stark assoziierten Medien zwischen diese beiden Gruppen fallen, indem der Quotient meist $< 0{\cdot}18 > 0{\cdot}08$ ist.

Wenn wir nun die annähernde Relation $\frac{M \,.\, K_1}{T} \sim 0{\cdot}18$ mit dem früher[1]) gefundenen Ausdruck für die molekulare Kohäsion $\frac{Ma^2}{T} \sim 1{\cdot}16$ kombinieren, so erhalten wir für den Siedepunkt

$$\frac{M \,.\, K_1}{M \,.\, a_2} = \frac{K_1}{a_2} \sim \frac{0{\cdot}18}{1{\cdot}16} \sim 0{\cdot}16,$$

d. h. das spezifische Kernvolumen $K_1 = \frac{K_t + 1}{(K_t + 2)\, d_t}$ ist annähernd proportional der beim Siedepunkte gemessenen spezifischen Kohäsion a^2. Die letzte Kolumne der obigen Tabelle illustriert diese Beziehung.

Im Anschluss hieran wollen wir daran erinnern, dass seinerzeit Obach[2]) auf die Beziehung hinwies, dass für gewisse homologe Reihen organischer Solventien das Produkt aus Molekulargewicht M und Dielektrizitätskonstante K_t, also $M \,.\, K_t$ direkt proportional ist der absoluten Siedetemperatur: es sind dies die homologen Formiate, Acetate und Benzoate sowie Alkohole, während die andern Stoffe dieser Regel nicht gehorchen. Auf eine andre Beziehung wies Runolfson[3]) hin; nach ihm sollte das Produkt aus dem Molekulargewicht M und der spezifischen Wärme c, dividiert durch die Dielektrizitätskonstante K_t eine Konstante sein, d. h. $\frac{M \,.\, c}{K_t} = \text{konst.}$, was jedoch nicht zutrifft.

Fassen wir schliesslich Zweck und Ergebnisse unsrer Untersuchung kurz zusammen. Es sollte versucht werden, zwischen den Zahlenwerten

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 184 (1908).

[2]) Phil. Mag. [5] **32**, 122 (1891).

[3]) Compt. rend. **115**, 1066 (1892); vgl. Winkelmann, Handbuch d. Phys. IV, I. T., S. 134 (1905).

der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Lösungs- und Ionisierungsmittel und deren chemischen und physikalischen Eigenschaften numerische Beziehungen zu ermitteln. Zu diesem Zwecke haben wir mit Hilfe der Nernstschen Methode für 59 Stoffe die (auf sehr lange elektrische Wellen, $\lambda = \infty$ bezogenen) Dielektrizitätskonstanten K_t bestimmt, indem die Temperatur t etwa zwischen 0° und 60° variiert wurde. Diese Daten wurden teilweise zur Prüfung des Clausius-Mossottischen Ausdrucks $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)\, d_t}$ = konst. benutzt, wobei sich ergab, dass derselbe meist mit der Temperatur veränderlich, d. h. schwach ab- oder zunehmend ist. Alsdann haben wir die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der chemischen Konstitution (der positiven und negativen Natur und Zahl der Gruppen und Atome) diskutiert. Ferner haben wir, ausgehend von dem früher ermittelten Ausdruck $\frac{V \cdot \gamma}{T} \sim$ konst., das Molekularvolumen V durch die Grösse b_K der van der Waalsschen Zustandsgleichung ersetzt, wodurch die Beziehung $\frac{b_K \cdot \gamma}{T} \sim$ konst. resultierte, also b_K mit der Oberflächenspannung γ bei der Siedetemperatur T verknüpft wurde. In diesem Ausdruck wurde nun die Volumengrösse b durch die refraktometrisch und dielektrisch ausgewerteten wahren Molekularvolumina $\frac{M}{d} \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)}$, bzw. $\frac{M}{d} \frac{(K - 1)}{(K + 2)}$ ersetzt. Es ergeben sich derart für gewisse Körpergruppen zahlenmässige Beziehungen zwischen der latenten Verdampfungswärme λ (beim Siedepunkte) und den Lichtbrechungsexponenten, bzw. den Dielektrizitätskonstanten, sowie zwischen den letzteren und den Binnendrucken, bzw. der spezifischen Kohäsion.

Riga, Phys.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

$\frac{14}{27}$. Februar 1909.

The specific volumes of the saturated vapours of pure substances.

By

Sydney Young.

In the year 1889 the author commenced a series of determinations of the vapour pressures, "orthobaric" volumes, and critical constants of pure substances in order to test the validity of the generalisations of van der Waals regarding "corresponding" temperatures, pressures, and volumes; and in the course of the following eleven years twenty six compounds were investigated by him either alone or in collaboration with M^r. G. L. Thomas and Miss E. C. Fortey.

The vapour pressures and specific volumes of liquid were in most cases determined from 0° to the critical temperature, and the specific volumes of saturated vapour from the boiling point of the liquid under normal pressure to the critical point.

At an earlier date the constants for methyl, ethyl, and propyl alcohol and ethyl ether, and for acetic acid up to 280° had been determined by Sir W^m. Ramsay and the author.

The specific volumes of saturated vapour were determined either by direct or indirect methods or by both.

Indirect method.

The specific volumes of unsaturated vapour were determined at a series of temperatures, a large number of observations under different pressures being made at each temperature. Plotting the volumes against the pressures, the volumes of saturated vapour are given by the intersection of the isothermal curves with the straight lines of vapour pressure.

For these determinations two forms of apparatus were employed.

1. For pressures lower or not much higher than 1 atmosphere, the Gay Lussac-Hofmann vapour density apparatus was modified in such a manner that the external pressure could be altered, and a series of observations made with the same quantity of substance[1]).

[1]) Ramsay and Young, Trans. Roy. Soc. **178, 57** (1887); Young and Thomas, Proc. Phys. Soc. **13,** 658 (1895).

2. For pressures higher than 1 atmosphere, the apparatus used was similar in principle to that employed by Andrews in his researches on carbon dioxide[1]). Pressure, volume, and temperature can all be altered as desired, and the apparatus serves for the determination of vapour pressures, of the orthobaric volumes of liquid and vapour, and of the compressibilities of liquid and of unsaturated vapour.

Direct method.

1. By means of the modified Andrews' apparatus. Four or more readings of the volumes of liquid and of saturated vapour are taken, the first when the volume of vapour is small, the last when it is as great as possible[2]).

The orthobaric volumes of a gram of liquid can be calculated with accuracy at all temperatures by this method, but the determinations of the volumes of a gram of saturated vapour become less accurate as the temperature falls. The method was therefore only employed for temperatures considerably higher than the boiling points unter normal pressure.

2. The sealed tube method. — If a known quantity of a pure liquid, free from air, is contained in a graduated and calibrated sealed tube, and if the orthobaric volumes of a gram of the liquid have previously been determined at different temperatures, the orthobaric volumes of a gram of vapour may be calculated from the observed volumes of liquid in the tube at these temperatures. Or the orthobaric volumes of a gram of both liquid and vapour may be determined either by employing two tubes containing different relative quantities of liquid and vapour, or by means of a single tube when a series of readings is taken at each temperature with the whole of the vapour and different lengths of the column of liquid heated to that temperature, the lower part of the liquid being cooled by a current of water[3]).

With the sealed tube also, the determinations of the volumes of a gram of saturated vapour become less accurate as the temperature falls, but the method can be made available for temperatures as low, at any rate, as the boiling point of the liquid under normal pressure,

---

[1]) Ramsay und Young, loc. cit.; Young, Trans. Chem. Soc. **59**, 911 (1891); Stoichiometry, p. 132 (1908).

[2]) Young and Thomas, Trans. Chem. Soc. **63**, 1199 (1893); compare Mathias, Ann. de Toulose 1891, and Amagat, Compt. Rend. **114**, 1093 (1892).

[3]) Young, Trans. Chem. Soc. **59**, 37, 125 and 929 (1891); Proc. Phys. Soc. **13**, 617 (1895); Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 193 (1899).

by greatly increasing the internal diameter of the middle portion of the tube, so as to increase the volume of saturated vapour relatively to that of the liquid.

This method was employed with all the substances except ether and the three alcohols. The various sources of error and the influence of errors of reading have been discussed[1]).

The logarithms of the orthobaric volumes of a gram of the vapour of each substance were plotted against the temperatures, and curves were drawn to pass as evenly as possible through the points; but since the errors in the determinations by the sealed tube method are largest at the lowest temperatures, the trend of the curves at their lower extremities may be considerably at fault, except in the few cases in which data were obtained at temperatures below the boiling points under normal pressure by means of the modified Hofmann's apparatus.

When, however, the whole of the data are considered, it becomes evident that the saturated vapours of all the substances investigated, with the exception of acetic acid, behave more and more like perfect gases as the temperature falls, although the real vapour densities under normal pressure are in every case higher than those calculated.

In order to discover whether there was a serious error in the trend of any of the curves, the following device was adopted. — The volumes of a gram of vapour were calculated from the observed pressures for a range of 50 or 60 degrees below the boiling point on the assumption — (1) that the vapour behaved as a perfect gas, and (2) that the ratio of the actual to the theoretical density was constant and equal to that actually observed under a pressure of about 2 atmospheres — generally about 1·07 to 1·10.

The logarithms of these theoretical volumes were plotted against the temperatures, and also the logarithms of the observed volumes for a range of 100 or 120 degrees, that is to say, from about the boiling point under normal pressure to a temperature about 100° higher.

It is evident that the curve for the real vapour should, if produced, lie between the two theoretical curves, and that, with falling temperature, it should approach that for the perfect gas.

In this way it was found that, in drawing the original curves, two much weight had, in several cases, been attached to the least accurate observations at the lowest temperatures, but that, on the other

[1]) Trans. Chem. Soc. **59**, 127 (1891).

hand, with iodobenzene the results at the lowest temperatures were more accurate than had been supposed. In most cases the reconstructed curves differed only slightly from those originally drawn.

Having been requested last summer by M. Chappuis to furnish a table of densities of saturated vapour and of the coefficients of variation of density per millimetre of mercury under normal pressure for the recueil des constantes physiques, the author reconstructed the whole of the curves in the manner described.

It was then found that the particular data required could best be obtained by plotting the logarithms of the densities of the saturated vapours (water at $4^0 = 1$) against the logarithms of the pressures, guiding curves being drawn as before. The curves for the real vapours were found to approximate very closely indeed to straight lines at and near the normal pressure, so that the following formulae could be employed:

$$\log s_p = A + \alpha . \log p, \tag{1}$$

$$\frac{ds}{dp} = \frac{\alpha . s}{p} \tag{2}$$

(where s is the density and p the pressure). The values of A, α, s, and $\frac{ds}{dp}$ under normal pressure, for the 30 substances examined, have already been published[1]).

As the orthobaric volumes of vapour published at various dates in different journals are now found, in many cases, to require correction at the lower temperatures, they have been read from the reconstructed curves, and are given in the following tables.

The data at the higher temperatures do not require alteration and are very numerous, and as it is proposed at a later date to revise and publish in collected form the vapour pressures, orthobaric volumes of liquid and vapour, and heats of vaporisation of the thirty substances, it is only necessary here to give the volumes of saturated vapour at intervals of 10 degrees, and the critical temperatures and volumes of a gram, together with references to the original papers.

[1]) Journ. de Physique IV, 8, 5 à 16, (1809).

Volumes of a gram of saturated vapour in cubic centimetres.

$t°$	*n* Pentane (1)	*n* Hexane (2)	*n* Heptane (3)	*n* Ortane (4)	Iso-pentane (5)	Di-iso-propyl (6)	Di-iso-butyl (6)	Hexa-methylene (7)	Benzene (8)	Fluoro-benzene (8)	Chloro-benzene (8)	Bromo-benzene (8)	Jodo-benzene (8)	Carbon tetra-chloride (9)	Stannic chloride (9)
0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	606·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	426·6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	408·0	—	—	—	306·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	297·5	—	—	—	224·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	220·0	—	—	—	167·9	389·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	166·1	402·0	—	—	127·6	287·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	127·2	297·0	685·0	—	98·7	216·5	—	—	490·3	—	—	—	—	218·8	—
80	98·8	224·0	500·0	—	77·7	166·0	—	345·1	366·0	346·7	—	—	—	164·4	—
90	77·6	171·0	370·0	—	61·7	128·5	446·7	262·4	277·0	260·0	—	—	—	125·7	—
100	61·5	132·7	278·0	—	49·5	100·8	331·5	202·5	212·6	198·6	—	—	—	97·4	174·0
110	49·4	104·6	212·5	—	39·8	80·1	250·6	158·7	165·5	153·1	—	—	—	76·5	131·4
120	39·95	83·2	164·6	308·0	32·2	64·3	191·6	125·6	130·3	119·8	—	—	—	61·0	100·8
130	32·20	66·5	128·8	237·0	26·10	51·9	148·8	100·3	104·7	95·0	295·5	—	—	49·1	78·5
140	25·90	53·6	102·2	185·0	21·15	42·3	117·1	81·3	85·0	76·0	231·7	—	—	40·0	61·8
150	21·00	43·5	81·8	145·7	17·14	34·5	93·5	66·3	69·6	61·4	184·1	242·4	—	32·9	49·2
160	16·92	35·3	66·2	116·4	13·72	28·35	75·7	54·8	57·7	50·2	147·4	190·8	—	27·4	39·8
170	13·61	28·8	54·1	93·4	10·71	23·30	62·0	45·4	47·9	41·4	119·4	152·4	—	22·9	32·5
180	10·69	23·65	44·6	76·0	7·95	19·17	51·05	38·0	40·2	34·35	97·75	123·2	211·3	19·05	26·75
190	7·88	19·40	36·8	62·0	—	15·72	42·1	31·85	33·6	28·60	80·2	100·5	169·4	16·00	22·05
200	—	15·80	30·27	50·9	—	12·77	34·8	26·75	28·2	23·90	66·4	82·7	137·4	13·48	18·32
210	—	12·66	24·97	42·3	—	10·14	28·7	22·54	23·77	20·13	55·3	68·6	112·5	11·38	15·35
220	—	9·89	20·44	34·8	—	7·57	23·8	19·05	19·94	16·97	46·6	57·3	92·9	9·62	12·94
230	—	7·12	16·66	28·7	—	—	19·63	16·00	16·73	14·21	39·3	48·1	77·2	8·12	10·93
240	—	—	13·43	23·6	—	—	16·07	13·34	14·02	11·90	33·3	40·3	64·3	6·83	9·23
250	—	—	10·57	19·54	—	—	13·02	11·04	11·69	9·92	28·25	34·2	54·0	5·70	7·81
260	—	—	7·77	16·07	—	—	10·31	9·00	9·64	8·15	23·97	29·2	45·45	4·66	6·58
270	—	—	—	12·96	—	—	7·57	6·98	7·77	6·51	20·32	24·9	38·4	3·69	5·52
280	—	—	—	10·17	—	—	—	3·656	6·03	4·92	17·29	21·1	32·6	2·78	4·63
290	—	—	—	7·43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
310	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Volumes of a gram of saturated vapour in cubic centimetres.

t°	Ethyl ether (10)	Methyl formate (11)	Ethyl formate (11)	Methyl acetate (11)	Propyl formate (11)	Ethyl acetate (11)	Methyl propionate (11)	Propyl-acetate (11)	Ethyl propionate (11)	Methyl-butyrate (11)	Methyl isobutyrate (11)	Methyl alcohol (12)	Ethyl alcohol (13)	Propyl alcohol (14)	Acetic acid (15)
0°	1209	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17800	30140	—	—
10	791	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10040	16110	—	—
20	534·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5900	9000	—	13080
30	373·6	436 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3608	5240	—	7910
40	268·0	309·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2276	3170	—	4970
50	196·9	224·4	410 2	452·0	—	—	—	—	—	—	—	1484	1977	—	3226
60	147·7	165·6	296·7	325·1	—	—	—	—	—	—	—	994	1274	—	2164
70	112·1	124·5	218·8	238·5	449·0	390·5	429·0	—	—	—	—	683	842	—	1486
80	86·6	95·3	164·0	178·0	329·0	286·1	312·6	—	—	—	—	480	575	958	1043
90	67·7	74·05	125·1	134·4	243·5	213·8	232·5	407·0	374·0	—	297·5	344	399·5	643	747·5
100	53·55	58·05	96·9	103·4	184·1	162·4	175·0	300·5	279·3	303·0	223·6	251	285·2	443	545·6
110	42·57	46·30	76·2	80·7	141·9	124·9	134·3	227·0	210·6	228·6	170·0	186	205·9	312	405·1
120	34·09	37·20	60·35	63·7	110 7	97·1	104·5	173·6	161·3	175·2	131·1	140	151·9	225	305·7
130	27·49	29·90	48·25	50·75	87·7	76·1	82·4	134·4	125·0	136·0	102·9	106·6	114·0	165	233·9
140	22·28	24·25	39·0	40·75	70 3	60·6	65·4	105·3	97·7	107·6	81·7	82·2	86·8	124	181·3
150	18·01	19·75	31·6	33·05	56·5	48·3	52·5	83·7	77·4	85·6	65·25	64·0	67·2	93·9	142·2
160	14·47	16·05	25·8	26·80	45·9	38·8	42·45	67·15	61·9	68·55	52·55	50·15	52·2	72·3	112·7
170	11·45	13·10	21·1	21·75	37·5	31·6	34·4	54·1	49·9	55·35	42·65	39·60	40·9	56·4	90·3
180	8·81	10·60	17·4	17·60	30·9	25·75	28·15	44·1	40·5	45·15	34·85	31·40	32·11	44·5	73·0
190	6·17	8·49	14·25	14·30	25·7	21·05	23·15	36·0	33·2	37·05	28·65	24·94	25·18	35·4	59·5
200	—	6·56	11·60	11·55	21·2	17·25	19·10	29·5	27·2	30·6	23·65	19·70	19·69	28·3	48·7
210	—	4.57	9·32	9·17	17·55	14·03	15·65	24·3	22·4	25·2	19·45	15·33	15·27	22·65	40·2
220	—	—	7·25	7·06	14·5	11·23	12·80	19·9	18·4	20·7	15·90	11·58	11·7	18·00	33·11
230	—	—	5.29	4·93	11·9	8·84	10·35	16·25	15·0	17·1	12·95	8·42	8·81	14·21	27·60
240	—	—	—	—	9·57	6·67	8·09	13·20	12·15	14·0	10·40	—	5·83	11·06	23·12
250	—	—	—	—	7·46	—	5·97	10·65	9·71	11·50	8·21	—	—	8·50	19·38
260	—	—	—	—	5·41	—	—	8·30	7·48	9·17	6·16	—	—	6·20	16·22
270	—	—	—	—	—	—	—	6·02	5·11	7·06	—	—	—	—	13·58
280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.41	—	—	—	—	11·33
290	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9·32
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7·52
310	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·83
320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3·86

Critical temperatures and volumes of a gram (16).

	Temp.	Volume in ccm		Temp.	Volume in ccm
n Pentane	197·2°	4·305	Ethyl ether	193·8°	3·814
n Hexane	234·8	4·266	Methyl formate	214·0	2·866
n Heptane	266·9	4·272	Ethyl formate	235·3	3·094
n Octane	296·2	4·297	Methyl acetate	233·7	3·075
Isopentane	187·8	4·268	Propyl formate	264·85	3·233
Di-isopropyl	227·4	4·148	Ethyl acetate	250·1	3·250
Di-isobutyl	276·8	4·227	Methyl propionate	257·4	3·201
Hexamethylene	280·0	3·656	Propyl acetate	276·2	3·382
Benzene	288·5	3·284	Ethyl propionate	272·9	3·373
Fluorobenzene	286·55	2·824	Methyl butyrate	281·25	3·331
Chlorobenzene	359·2	2·737	Methyl isobutyrate	267·55	3·320
Bromobenzene	397	2·061	Methyl alcohol	240·0	3·674
Jodobenzene	448	1·720	Ethyl alcohol	243·1	3·630
Carbon tetrachloride	283·15	1·793	Propyl alcohol	263·7	3·658
Stannic chloride	318·7	1·348	Acetic acid	321·6	2·852

References.

1. Young, Trans. Chem. Soc. **71,** 446 (1897).
2. Young and Thomas, ibid. **67,** 1071 (1895).
3. Young, ibid. **73,** 675 (1898).
4. „ , „ **77, 1145** (1900).
5. „ , Proc. Phys. Soc. **13,** 602, 658 (1895) and Zeitschr. f. physik. Chemie **29,** 193 (1899).
6. Young and Fortey, Trans. Chem. Soc. **77,** 1126 (1900).
7. „ „ „ , ibid. **75,** 873 (1899).
8. Young, ibid. **59,** 125 (1891).
9. „ , „ **59,** 911 (1891).
10. Ramsay and Young, Phil. Trans. Roy. Soc. **178, 57** (1887).
11. Young and Thomas, Trans. Chem. Soc. **63,** 1191 (1893).
12. Ramsay and Young, Phil. Trans. Roy. Soc. **178,** 313 (1887).
13. „ „ „ , ibid. **177,** 123 (1886).
14. „ „ „ , „ **180,** 137 (1889).
15. „ „ „ , Trans. Chem. Soc. **49,** 790 (1886), Young, ibid. **59,** 903 (1891).
16 Young, Phil. Mag. V, **50,** 291 (1900).

Trinity College, Dublin. February 1909.

Über Esterbildung mit schwachen Säuren als Katalysatoren[1].

Von

Heinrich Goldschmidt.

(Nach Versuchen von Olaf Udby.)

In einer früheren Mitteilung über Esterbildung[2]) habe ich die katalytische Wirkung starker Säuren, speziell der Chlorwasserstoffsäure auf diese Reaktion behandelt. Ich habe damals zwei Möglichkeiten diskutiert, nach welchen man sich die Wirkung des Katalysators erklären kann. Entweder tritt derselbe mit der zu veresternden Säure zu einem Komplex zusammen, der mit dem Alkohol reagiert, oder aber der Katalysator bildet zusammen mit dem Alkohol eine Komplexverbindung, den „salzsauern Alkohol“, und dieser letztere reagiert mit der zu veresternden Säure. Aus Versuchen über die verlangsamende Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers, bzw. von Wasserzusätzen kam ich zu dem Resultat, dass die letztere Möglichkeit die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Da der „salzsaure Alkohol“ ein stark dissoziierter Elektrolyt ist und da ferner bei Anwendung andrer Säuren als Chlorwasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu proportional mit der Leitfähigkeit des Katalysators in alkoholischer Lösung proportional geht[3]), nahm ich das durch Addition des Wasserstoffions an den Alkohol entstehende Komplexion ($C_2H_6OH^{\cdot}$) als das wirksame Agens an.

Wenn die Wirkung schwacher Katalysatoren untersucht werden soll, ist zunächst zu beachten, dass eine Annahme, die bei der Entwicklung der Formeln für Chlorwasserstoff stillschweigend gemacht wurde, hier nicht gültig ist. In meinen früheren Entwicklungen ist, und dies wohl mit Recht, angenommen worden, dass der salzsaure Alkohol (C_2H_6O, HCl) und die daraus durch die Wirkung des Wassers entstehende

[1]) Durch eine bedauerliche Versäumnis der Herausgeber ist dieser Beitrag verspätet erbeten und eingeliefert worden, daher ausserhalb der alphabetischen Reihenfolge geraten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 728 (1908).

[3]) Z. f. Elektroch. **15**, 4 (1909).

Verbindung (H_2OHCl) unter den gegebenen Bedingungen gleich stark dissoziiert sind. Bei Säuren, die in Alkohol viel weniger dissoziiert sind, als in Wasser, wie Pikrinsäure oder halogensubstituierte Fettsäuren, ist diese Annahme unzulässig. Will man hier die Gleichgewichtsverhältnisse feststellen, so muss man sich der von Arrhenius[1]) gegebenen Entwicklungen bedienen, die das Fundament für das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse von Elektrolyten bilden[2]).

Zunächst sei das Gleichgewicht zwischen dem Katalysator, dem Alkohol und dem Wasser behandelt. Ich nehme an, dass neben Alkohol, Wasser, undissoziiertem und dissoziiertem Katalysator auch dessen Alkoholat und Hydrat, beide gleichfalls teils in Ionen gespalten, teils undissoziiert vorhanden sind. Ich nenne die Gesamtkonzentration des Katalysators c, die des Alkohols b, die des Wassers n. (Die letztere sei nicht zu klein angenommen.) Die Konzentration des Komplexions ($C_2H_6O, H^{\cdot}$) sei ξ, die des nichtdissoziierten Alkoholats ξ', die des Ions ($H_2O, H^{\cdot}$) η, die des nichtdissoziierten Hydrates η'. Die Konzentration der nicht angelagerten Wasserstoffionen heisse ζ, die des undissoziierten Katalysators, soweit er nicht an Alkohol oder Wasser angelagert ist, ζ'. Dann ergibt sich:

$$\zeta' = c - \zeta - \xi - \xi' - \eta - \eta'.$$

$$\xi' = \zeta' b K_1, \qquad \eta' = \zeta' n K_3,$$

$$\frac{\xi(\xi + \eta + \zeta)}{\zeta' b} = K_1 \varkappa_1, \quad \frac{\eta(\xi + \eta + \zeta)}{\zeta' n} = K_3 \varkappa_3, \quad \frac{\zeta(\xi + \eta + \zeta)}{\zeta'} = \varkappa_2.$$

Daraus folgt für die Konzentration des Komplexions ($C_2H_6O, H^{\cdot}$):

$$\xi = \frac{K_1 \varkappa_1 b \sqrt{\zeta'}}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 b + \varkappa_2 + K_3 \varkappa_3 n}}. \qquad (1)$$

Für den Fall, dass überhaupt kein Wasser zugegen ist, wird die Gleichung zu:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 1 (1890).

[2]) Gerade für die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse bei Prozessen der organischen Chemie sind die Ableitungen von Arrhenius die unentbehrliche Grundlage. Ich verweise auf meine Arbeiten über Farbstoffbildung und die Verseifung des Acetessigesters. Lapworth hat [Trans. Chem. Soc. 98, 2187 (1908)] auf Grund der Arrheniusschen Theorie Formeln abgeleitet, die auch die Esterbildung umfassen. Seine Kritik meiner Ansichten über diesen Gegenstand scheint mir indessen nicht stichhaltig. Wenn z. B. Fitzgerald und Lapworth (ebda. S. 2169) die Meinung aussprechen, dass nach meiner Theorie die Geschwindigkeit von der Anfangskonzentration des Alkohols unabhängig sein müsste, so muss dies auf einem Missverständnis beruhen.

$$\xi = \frac{K_1 \varkappa_1 b \sqrt{\zeta'}}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 b + \varkappa_2}}. \tag{1a}$$

Hierbei sei noch bemerkt, dass für Säuren, die in alkoholischer Lösung sehr schwach dissoziiert sind, z. B. Trichlorbuttersäure, $\zeta' = c$ gesetzt werden kann, so lange nicht n einen zu grossen Wert annimmt.

Für die Reaktionskinetik der Esterbildung folgt unter der Annahme, dass sich nur das Komplexion an der Reaktion beteiligt und dass die gemessene Geschwindigkeit die der Umsetzung des Komplexions mit der zu veresternden Säure ist, die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\xi\,(a - x) = \frac{k K_1 \varkappa_1 b \sqrt{\zeta'}}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 b + \varkappa_2 + K_3 \varkappa_3 n}}\,(a - x), \tag{2}$$

worin $a - x$ die jeweilige Konzentration der zu veresternden Säure bedeutet.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass neben der Reaktion des Komplexions mit der Säure diese auch mit dem nichtdissoziierten Komplex mit einer andern Geschwindigkeit, die durch eine Konstante k' charakterisiert sei, reagieren kann, und unter dieser Voraussetzung ist die Gesamtgeschwindigkeit der Esterbildung durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = (k\xi + k'\xi')(a - x) = \left[\frac{k K_1 \varkappa_1 b \sqrt{\zeta'}}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 + \varkappa_2 + K_3 \varkappa_3 n}} + k' K_1 b \zeta'\right](a - x). \tag{3}$$

Auch in dieser Gleichung kann bei sehr schwachen Säuren ζ' durch c ersetzt werden.

In den obigen Formeln sind die mit K und $\varkappa$ bezeichneten Gleichgewichtskonstanten sämtliche von der Natur des Katalysators abhängig. Daraus folgt, dass, wenn man z. B. dieselben Säuren einmal unter Zusatz von Pikrinsäure, ein andermal unter Zusatz von Trichlorbuttersäure verestert, der Einfluss des Wassers auf die Veresterungsgeschwindigkeit ein verschiedenartiger sein kann. Er wird, die Gültigkeit von Gleichung (2) vorausgesetzt, nur dann gleich gross ausfallen, wenn $\dfrac{K_1 \varkappa_1}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 b + \varkappa_2 + K_3 \varkappa_3 n}}$ denselben Wert repräsentiert. Man hätte also im allgemeinen bei verschiedenen Katalysatoren verschiedenartige Wasserbeeinflussung zu erwarten, bei ein und demselben Katalysator müssten aber die Veresterungsgeschwindigkeiten verschiedener Säuren in gleicher Weise beeinflusst werden. Gilt hingegen Gleichung (3),

beteiligt sich also auch der nichtdissoziierte Anteil des Komplexes Alkohol—Katalysator an der Reaktion, so wird der Wassereinfluss auch bei Anwendung desselben Katalysators verschieden ausfallen können, weil der Faktor $k' \xi'$ von dem Wasserzusatz nur wenig (oder bei sehr schwachen Katalysatoren so gut wie gar nicht) abhängt und das gegenseitige Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k und k' etwas für die zu veresternde Säure Individuelles ist.

Bei diesen Entwicklungen ist, wie erwähnt, die Voraussetzung gemacht, dass die Geschwindigkeit, die beim Esterifizierungsprozess gemessen wird, die der Umsetzung der dissoziierten, bzw. auch der undissoziierten Doppelverbindung von Katalysator und Alkohol mit der zu veresternden Säure ist. Diese Umsetzung wird man sich so vorzustellen haben, dass z. B. bei der Veresterung der Essigsäure mit Pikrinsäure zunächst mit endlicher Geschwindigkeit die Komplexe ($C_2H_4O_2$, $C_2H_6O, H^{\cdot}$), bzw. ($C_2H_4O_2$, C_2H_6O, $C_6H_3N_3O_7$) gebildet werden, die unter Wasserabspaltung und Regenerierung der Pikrinsäure mit unendlich grosser Geschwindigkeit in den Ester übergehen. Dann wird die Konzentration dieser Komplexe höherer Ordnung niemals einen endlichen Wert erreichen. Man könnte sich aber auch denken, dass auch die Bildung dieser Komplexe höherer Ordnung unendlich schnell erfolgt, und dass die Geschwindigkeit, die man misst, sich auf ihren Zerfall in Ester, Wasser und Katalysator bezieht. Dann ist gerade die Konzentration der höheren Komplexe das Massgebende. Die Konzentration des Komplexions sei χ, die des undissoziierten Komplexes χ'. Dann ist ζ', die Konzentration des unveränderten Katalysators, zu schreiben:

$$\zeta' = c - \xi - \zeta - \eta - \chi - \xi' - \eta' - \chi',$$

worin alle Zeichen dieselbe Bedeutung haben, wie oben. Ferner ist χ' gegeben durch die Gleichung:

$$\chi' = \xi' (a - x) K_4 = (a - x) \zeta' b K_1 K_4.$$

Das Gleichgewicht zwischen den Ionen des höheren Komplexes und seines undissoziierten Anteiles drückt die folgende Gleichung aus:

$$\frac{\chi(\chi + \xi + \zeta + \eta)}{(a - x) b \zeta'} = K_1 K_4 \varkappa_4 .$$

In den weiter oben gegebenen Gleichungen zwischen dem Gleichgewicht von ξ, ζ und η und den entsprechenden nichtdissoziierten Komplexen ist die Konzentration der Anionen statt $(\xi + \zeta + \eta)$ einzusetzen mit $(\chi + \xi + \zeta + \eta)$, und dann folgt für χ der Ausdruck:

$$\chi = \frac{K_1 K_4 \varkappa_4 b \sqrt{\zeta'} . (a-x)}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 b + \varkappa_2 + K_3 \varkappa_3 n + K_4 \varkappa_4 b (a-x)}}. \qquad (4)$$

Wenn $v^{\cdot}$ die Geschwindigkeit der Umsetzung des Komplexions ist, und v die der eventuellen Umsetzung des nichtdissoziierten Komplexes, so ergeben sich dafür die Ausdrücke:

$$v^{\cdot} = k\chi \qquad \text{und} \qquad v = k'\chi',$$

und nimmt man an, dass beide Umsetzungen nebeneinander verlaufen, so ergibt sich durch Einsetzen der betreffenden Ausdrücke für χ und χ' und Addition:

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)\left[\frac{k K_1 K_4 \varkappa_4 b \sqrt{\zeta}}{\sqrt{K_1 \varkappa_1 b + \varkappa_2 + K_3 \varkappa_3 n + K_4 \varkappa_4 b (a-x)}} + k' K_1 K_4 b \zeta'\right]. \qquad (5)$$

Die unter den zuletzt besprochenen Voraussetzungen abgeleiteten Gleichungen weisen gegenüber den früheren einen wesentlichen Unterschied auf. Nicht nur in dem Fall, dass der nichtdissoziierte Anteil des Komplexes an der Reaktion beteiligt ist, kann die Geschwindigkeitsbeeinflussung durch Wasser verschiedenartig ausfallen, sondern auch die durch die Reaktion des Ions bedingte Geschwindigkeit kann verschieden beeinflusst werden. Die Konstanten K_4 und $\varkappa_4$ beziehen sich nämlich auf Gleichgewichte, an denen die zu veresternden Säuren beteiligt sind, und sie können daher für verschiedene Säuren verschiedene Werte annehmen. Je nachdem, ob $K_4 \varkappa_4$ grösser oder kleiner wird, muss $K_3 \varkappa_3 n$ einen geringeren oder stärkeren Einfluss auf den Wert von χ (siehe Gleichung [4]) ausüben. Eine Gleichheit der Wasserwirkung bei verschiedenen Säuren wird nur eintreten können, wenn ihr $K_4 \varkappa_4$ gleichgross ist. Dazu kommt noch, dass in den neuen Gleichungen, im Gegensatz zu den zuerst entwickelten, eine neue Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der zu veresternden Säure enthalten ist, indem der Ausdruck $a - x$ im Nenner unter der Quadratwurzel enthalten ist.

Hier soll, obgleich bereits ein umfangreiches experimentelles Material vorliegt, die Frage nach der Berechtigung der einen oder andern Auffassung des Esterifizierungsvorganges noch nicht diskutiert werden. Ich will aber gleich bemerken, dass das Studium des Wassereinflusses bei der Esterifizierung mit Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure als Katalysatoren Resultate geliefert hat, die mehr für die zweite Möglichkeit sprechen. Ich möchte mich hier auf die Wiedergabe der Versuche beschränken, die sich auf die Frage, ob nichtdissoziierte Komplexe auf

die Geschwindigkeit der Esterbildung einen Einfluss ausüben, beziehen. Ein solcher Einfluss ist ja, wie aus den obigen Darlegungen hervorgeht, möglich, ob man nun die eine oder andre Auffassung zugrunde legt.

Der Weg, der zur Prüfung dieser Verhältnisse einzuschlagen ist, besteht darin, den Einfluss von mit dem Katalysator gleichionigen Elektrolyten zu studieren. Hat man es mit einem schwachen Katalysator zu tun, so wird Zusatz von einem Salz desselben so wirken, dass die Konzentration von ξ (Gleichung 1) oder χ (Gleichung 4) immer kleiner wird, und sind es die Komplexionen allein, die mit der zu veresternden Säure reagieren, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit schliesslich praktisch gleich Null werden. Ist nämlich die Konzentration des Salzzusatzes s, der jeweilige Dissoziationsgrad desselben β, so wird durch das starke Anwachsen der Konzentration der Anionen mit $s\beta$ die Konzentration aller Kationen, darunter auch ξ oder χ, entsprechend zurückgedrängt werden. Beteiligt sich hingegen auch der nichtdissoziierte Anteil der Komplexverbindung ξ', bzw. χ' an der Esterbildung, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit einem Grenzwert zustreben, der schliesslich von einem weiteren Salzzusatz nicht mehr verändert wird. In den Gleichungen 3 und 5 wird also das erste Glied der Summe, die mit $a - x$ zu multiplizieren ist, verschwinden, und man kommt, je nachdem, ob man von der einen oder andern Gleichung ausgegangen ist, zu den folgenden Ausdrücken, in denen, eben wenn der Katalysator eine sehr schwache Säure ist, ζ' durch c, die Gesamtkonzentration des Katalysators, ersetzt werden kann:

$$\frac{dx}{dt} = k' K_1 b \zeta' (a - x) = k' K_1 bc (a - x), \tag{6}$$

$$\frac{dx}{dt} = k' K_1 K_4 b \zeta' (a - x) = k' K_1 K_4 bc (a - x) \cdot \tag{7}$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich voneinander nur durch die Konstanten, die mit $bc(a - x)$ zu multiplizieren sind. Sie entsprechen reinen Reaktionen erster Ordnung und verlangen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Katalysators proportional sei. Hier seien zunächst die

Versuche mit Trichlorbuttersäure, $CH_3 . CHCl . CCl_2 . COOH$

mitgeteilt.

Über diese Säure habe ich bereits in einer frühern Abhandlung[1]) einige Angaben gemacht. Es hat sich aber seitdem herausgestellt, dass die

[1]) Z. f. Elektroch. **15**, 4 (1909).

damals untersuchte Säure nicht völlig rein war, sie enthielt nämlich von der Darstellung her etwas Salpetersäure. Durch längeres Liegen über Kali und nachherige Destillation im Vakuum konnte sie indes gereinigt werden; in der letzten Zeit kam ich auch durch die Liebenswürdigkeit der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Besitz eines völlig reinen Präparates. Die Leitfähigkeitsbestimmungen, die wir sowohl an dem von uns gereinigten, wie an dem neuen Kahlbaumschen Präparat vorgenommen haben, gaben nun erheblich niedrigere Werte, als die früher veröffentlichten. In der folgenden Tabelle finden sich die molekularen Leitfähigkeiten bei 25° für verschiedene Konzentrationen *c* in reinem Calciumalkohol und in mit Wasser in verschiedenen Konzentrationen (*n*) versetztem.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit der Trichlorbuttersäure.

c	*n* =						
	0	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0	3·0
0·1	0·084	0·109	0·123	0·186	0·303	0·558	0·882
0·05	0·120	0·147	0·175	0·266	0·427	0·781	1·216
0·025	0·186	0·213	0·278	0·387	0·612	1·095	1·704
0·0125	—	—	—	0·590	0·878	0·563	2·400

Diese Werte sind ohne Korrektur für die spez. Leitfähigkeit des Alkohols berechnet, die für reinen Alkohol im Mittel 1.10^{-6} ausmachte.

Ich gebe nun die Versuchsreihen, die über die Veresterung von Essigsäure, *n*-Buttersäure, Phenylessigsäure und Ameisensäure mit Trichlorbuttersäure als Katalysator ausgeführt wurden. Die Titration geschah mit Ausnahme der Versuche mit Ameisensäure stets mit $^1/_{10}$-norm. Baryt und mit Phenolphtalein als Indikator, bei der Ameisensäure wurde mit $^1/_{10}$-norm. Ammoniak mit gereinigter Lackmuslösung als Indikator gearbeitet. Alle Versuche bei 25°. Noch sei hervorgehoben, dass die Trichlorbuttersäure die Eigentümlichkeit der Selbstveresterung nicht in merklichem Grade zeigt. Eine etwa 0·7-norm. Lösung dieser Säure in Alkohol von 25° ändert, wie schon vor zwölf Jahren beobachtet wurde, selbst nach 312 Stunden ihren Titer nicht. Wir haben weiter beobachtet, dass Trichlorbuttersäure auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht merklich in den Ester verwandelt wird. Die Konstante *k* ist nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnet, die Zeit *t* ist in Stunden angegeben. Die Einzelproben wurden zu 10 ccm entnommen.

t	a — x	k

Tabelle 2.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.

t	a — x	k
22·8	8·42	0·00328
70·6	6·03	0·00311
126	4·17	0·00301
191·8	2·77	0·00291

Tabelle 3.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.

t	a — x	k
22·8	8·44	0·00323
55	6·64	0·00323
120	4·27	0·00308
217·2	2·28	0·00296

Tabelle 4.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.

t	a — x	k
14·3	8·23	0·00592
38·8	5·93	0·00585
71	3·97	0·00565
114·2	2·46	0·00533

Tabelle 5.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·05-norm.

t	a — x	k
39	8·40	0·00194
94·5	6·65	0·00187
183·3	4·66	0·00181
354	2·51	0·00170

Tabelle 6.

n-Buttersäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.

t	a — x	k
48	8·53	0·00144
114·5	6·86	0·00143
217·4	5·02	0·00138
306·5	3·85	0·00136

Tabelle 7.

n-Buttersäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.

t	a — x	k
24	8·66	0·00260
65·9	6·85	0·00249
168·5	4·02	0·00235
258·3	2·62	0·00225

Tabelle 8.

n-Buttersäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·05-norm.

t	a — x	k
71·5	8·80	0·00078
160·5	7·52	0·00077
328·5	5·74	0·00073
474·9	4·56	0·00072

Tabelle 9.

Phenylessigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.

t	a — x	k
48	8·35	0·00163
114	6·56	0·00161
233	4·34	0·00156
403·7	2·48	0·00150

Tabelle 10.

Phenylessigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.

t	a — x	k
23·5	8·47	0·00307
65·6	6·50	0·00287
168·6	3·53	0·00268
258	2·16	0·00258

Tabelle 11.

Phenylessigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·05-norm.

t	a — x	k
71	8·62	0·00091
161	7·15	0·00091
329·2	5·11	0·00089
474·7	3·91	0·00086

Tabelle 12.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.

t	a — x	k
0·9	8·89	0·0568
4·2	5·89	0·0548
7·2	4·2	0·0523
11·5	2·68	0·0497

Tabelle 13.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·05-norm.

t	a — x	k
3·9	7·35	0·0343
7·3	5·75	0·0329
11·4	4·34	0·0318
48·3	0·55	(0·0260)

Aus diesen Werten geht hervor, dass bei allen untersuchten Säuren die Konstanten einen deutlichen Gang nach abwärts zeigen, der der Wirkung des bei der Umsetzung entstehenden Wassers zuzuschreiben ist. Diese Wirkung ist indessen viel geringer, als bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff, was überhaupt bei den schwächeren Katalysatoren nach den oben abgeleiteten Gleichgewichtsverhältnissen der Fall sein muss. Dies soll in einer andern Abhandlung näher besprochen werden. Hier seien nur die Anfangswerte für die einzelnen Säuren bei 0·1-norm. Katalysator, die den Konstanten bei völliger Abwesenheit von Wasser am nächsten kommen, zusammengestellt. Sie sind:

Essigsäure	*n*-Buttersäure	Phenylessigsäure	Ameisensäure
0·00325	0·00144	0·00163	0·0568.

Die Geschwindigkeitskonstanten steigen langsamer mit der Konzentration der Trichlorbuttersäure an, als der einfachen Proportionalität entspricht, hingegen schneller, als nach der Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration, eine Erscheinung, auf die ich schon in einer frühern Arbeit[1]) hingewiesen habe. Diese Verhältnisse sollen weiter unten noch besonders besprochen werden.

Die Versuche über den Einfluss eines gleichionigen Elektrolyten wurden unter Zusatz von Anilinsalz ausgeführt. Beim Mischen der Proben wurde die Konzentration der Trichlorbuttersäure so gewählt, dass sie der der freien Säure plus der des Salzes entsprach. Dann wurde soviel einer alkoholischen Anilinlösung zugesetzt, als der gewünschten Salzkonzentration entsprach. Bei der Titration wurde wegen der starken Hydrolyse des Anilinsalzes durch das beim Probenehmen zugesetzte Wasser die unveränderte Säure, deren Veresterungsgeschwindigkeit bestimmt werden sollte, die freie Trichlorbuttersäure und die in der alkoholischen Lösung von Anilin gebundene titriert. Die Resultate der bei den verschiedenen Fettsäuren mit verschiedenen Salzzusätzen und verschiedenen Konzentrationen der Trichlorbuttersäure ohne und mit Wasserzusatz ausgeführten Versuche finden sich in der folgenden Zusammenstellung:

---

[1]) Z. f. Elektroch. 15, 4 (1909).

a. Versuche mit Essigsäure.

Tabelle 14.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·05-norm.

t	$a-x$	k
47	9·21	0·000760
120	8·15	0·000740
216	6·92	0·000740
336	5·80	0·000704
	Mittel:	0·000736

Tabelle 15.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	$a-x$	k
46·5	9·18	0·000799
120	8·17	0·000730
216·3	6·83	0·000766
336	5·65	0·000738
	Mittel:	0·000758

Tabelle 16.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	$a-x$	k
42·5	8·64	0·00149
94·6	7·30	0·00144
162	5·94	0·00140
258	4·23	0·00145
	Mittel:	0·00145

Tabelle 17.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.
Wasser = 1·0-norm.

t	$a-x$	k
49	8·50	0·00144
74·1	7·86	0·00141
119·2	6·75	0·00143
216	5·03	0·00138
	Mittel:	0·00142

Tabelle 18.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·05-norm.
Wasser = 0·5-norm.

t	$a-x$	k
89·4	8·61	0·000728
192	7·25	0·000727
355·5	5·50	0·000730
593·1	3·78	0·000712
	Mittel:	0·000724

Tabelle 19.

Essigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·05-norm.
Wasser = 2·0-norm.

t	$a-x$	k
92·8	8·51	0·000755
196	7·11	0·000756
359	5·36	0·000754
597	3·71	0·000721
	Mittel:	0·000747

b. Versuche mit *n*-Buttersäure.

Tabelle 20.

Buttersäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·05-norm.

t	$a-x$	k
89·5	9·23	0·000390
231·3	8·09	0·000398
479·3	6·36	0·000410
834·5	4·55	0·000410
	Mittel:	0·000402

Tabelle 21.

Buttersäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	$a-x$	k
65·7	9·38	0·000423
136	8·88	0·000379
257·6	8·10	0·000355
330·7	7·67	0·000349
	Mittel:	0·000376

Tabelle 22.

Buttersäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	a — x	k
71·4	8·94	0·000681
146·4	7·74	0·000760
209·5	6·69	0·000830
312	5·67	0·000790
	Mittel:	0·000765

c. Versuche mit Phenylessigsäure.

Tabelle 23.

Phenylessigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	a — x	k
40·3	9·54	0·000507
138	8·44	0·000534
259·9	7·23	0·000542
401	5·93	0·000566
	Mittel:	0·000537

Tabelle 24.

Phenylessigsäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	a — x	k
71	8·39	0·00107
113·2	7·46	0·00112
186·5	6·14	0·00114
280	5·03	0·00107
	Mittel:	0·00110

d. Versuche mit Ameisensäure.

Tabelle 25.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·05-norm.

t	a — x	k
3·9	9·02	0·0115
8·8	7·97	0·0112
24·8	5·29	0·0112
55·7	2·42	0·0111
	Mittel:	0·0113

Tabelle 26.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·05-norm.

t	a — x	k
4·6	9·0	0·0099
21·2	6·05	0·0103
29·2	5·0	0·0103
48	3·17	0·0104
	Mittel:	0·0102

Tabelle 27.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	a — x	k
4·1	8·83	0·0132
8·6	7·78	0·0127
24·6	4·82	0·0129
55·5	1·85	0·0132
	Mittel:	0·0130

Tabelle 28.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.

t	a — x	k
4·5	8·83	0·0120
21	5·48	0·0124
29	4·37	0·0124
47	2·65	0·0123
	Mittel:	0·0123

Tabelle 29.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.
Wasser = 1·0-norm.

t	$a-x$	k
4·7	8·87	0·0111
21·3	5·61	0·0118
29·4	4·51	0·0118
47·3	2·78	0·0118
	Mittel:	0·0116

Tabelle 30.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·1-norm.
Anilinsalz = 0·1-norm.
Wasser = 2·0-norm.

t	$a-x$	k
4·9	8·85	0·0108
21·5	5·70	0·0114
29·6	4·67	0·0112
47·5	3·09	0·0107
	Mittel:	0·0110

Im Anschluss an diese Versuche mit Ameisensäure seien noch zwei mitgeteilt, die ich schon im März 1906 mit Trichlorbuttersäure unter Zusatz des Piperidinsalzes (das bei der Titration im Gegensatz zum Anilinsalz nicht mittitriert wird) ausgeführt habe.

Tabelle 31.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·05-norm.
Piperidinsalz = 0·02-norm.

t	$a-x$	k
4	9·45	0·00614
45	5·90	0·00509
117	2·75	0·00479
168	1·70	0·00458
	Mittel:	0·00515

Tabelle 32.

Ameisensäure = 0·1-norm.
Trichlorbuttersäure = 0·2-norm.
Piperidinsalz = 0·05-norm.

t	$a-x$	k
50	7·7	0·00227
116	5·75	0·00207
168	4·70	0·00195
244	3·75	0·00175
	Mittel:	0·00206

Betrachtet man die hier mitgeteilten Versuche, so fällt zunächst auf, wie in fast allen Reihen die Konstanten erster Ordnung von Anfang bis zu Ende gut übereinstimmen[1]).

Dies stimmt schon mit den Gleichungen (6) und (7) überein. Weiter sieht man, dass die von diesen Gleichungen verlangte Proportionalität von Geschwindigkeitskonstante und der Gesamtkonzentration des Katalysators (c) sehr scharf auftritt. Man vergleiche z. B. die unter gleichen Salzzusätzen ausgeführten Reihen 15 und 16, 21 und 22, 23 und 24. Endlich zeigt es sich, dass die Salzzusätze 0·05 und 0·1 ungefähr dieselbe Erniedrigung der Veresterungsgeschwindigkeit bewirken, und sogar bei einem 0·02-norm. Salzzusatz (vgl. Tabelle 31) scheint der Grenzwert erreicht zu sein, denn hier ist bei einer Konzentration

[1]) Tabelle 31 und 32 machen eine Ausnahme. Hier, wo die Zeiten sehr lang sind, macht sich wohl die Selbstveresterung der Ameisensäure geltend.

der Trichlorbuttersäure 0·05 die Konstante 0·00515, also ungefähr die Hälfte der mit 0·05-norm. Salzzusatz und 0·01-norm. Trichlorbuttersäure erzielten (0·0108 im Mittel). Es sieht sogar bei den Versuchen mit Ameisensäure so aus, wie wenn ein Anwachsen des Salzzusatzes die Geschwindigkeitskonstante etwas ansteigen lässt (vgl. Tabelle 25 und 26 einerseits, 27 und 28 anderseits).

Aus dem Mitgeteilten muss man den Schluss ziehen, dass in der Tat die Veresterung nicht allein durch die Umsetzung des Komplexiones, sondern auch durch die des undissoziierten Komplexes bewirkt wird. Der Zusatz des gleichionigen Elektrolyten vermag die Dissoziation der Trichlorbuttersäure und aller Komplexverbindungen, die sie zu geben imstande ist, soweit herabzudrücken, dass sie praktisch gleich Null wird, und die Wirkung der nichtdissoziierten Komplexe bleibt allein übrig. Für 0·1-norm. Lösungen der Trichlorbuttersäure ergeben sich die Werte von $k'c$, multipliziert mit den zugehörigen Konstanten (bK_1 nach Gleichung 6, bK_1K_4 nach Gleichung 7) für die verschiedenen Säuren zu:

Essigsäure	*n*-Buttersäure	Phenylessigsäure	Ameisensäure
0·00075	0·00039	0·00054	etwa 0·011.

Aus den oben gegebenen Konstanten für die Veresterung ohne Salzzusatz berechnen sich die auf die Ionenreaktion bezüglichen Werte von

$$\frac{kK_1\varkappa_2 b\sqrt{c}}{\sqrt{K_1\varkappa_1 b + \varkappa_2}}, \text{ bzw. } \frac{kK_1K_4\varkappa_4 b\sqrt{c}}{\sqrt{K_1\varkappa_1 b + \varkappa_2 + K_4\varkappa_4 ba}} \text{ für } c = 0{\cdot}1$$

angenähert, wie folgt:

Essigsäure	*n*-Buttersäure	Phenylessigsäure	Ameisensäure
0·0025	0·00105	0·00109	0·0458.

Man sollte nun erwarten, dass man durch analoge Behandlung der für andre Trichlorbuttersäurekonzentrationen gefundenen Werte zu Geschwindigkeitskonstanten kommen müsste, die zueinander im Verhältnis der Quadratwurzeln der c-Werte stehen. Nimmt man z. B. die ohne Salzzusatz erhaltenen Konstanten für $c = 0{\cdot}2$ oder $c = 0{\cdot}05$, so hat man davon das Doppelte, bzw. die Hälfte der oben erhaltenen k'-Konstanten abzuziehen. So erhält man folgende Zahlen:

	Essigsäure	*n*-Buttersäure	Phenylessigsäure	Ameisensäure
$c = 0{\cdot}2$	0·00442	0·00182	0·00199	—
$c = 0{\cdot}05$	0·00156	0·00058	0·00064	0·0288.

Dividiert man die Konstanten für 0·1 und 0·05, bzw. für 0·2 und 0·1 bei ein und derselben Säure durch einander, so sollte man stets zu dem Quotienten $\sqrt{2} = 1{\cdot}414$ kommen. Dies ist aber nicht der Fall, man

erhält vielmehr stets grössere Werte, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Essigsäure	*n*-Buttersäure	Phenylessigsäure	Ameisensäure
$\frac{k_{0\cdot 2}}{k_{0\cdot 1}}$	1·77	1·73	1·82	—
$\frac{k_{0\cdot 1}}{k_{0\cdot 05}}$	1·60	1·81	1·71	1·53.

Was die Ursache dieser Abweichung ist, vermag ich zurzeit nicht zu erklären. Hier liegt vielleicht etwas vor, was durch die oben mitgeteilten Theorien nicht zum Ausdruck gebracht ist. Möglicherweise können auch die Konstanten, die zu obiger Berechnung angewandt sind, noch kleine Veränderungen erfahren.

Hingegen steht ein andres Phänomen in gutem Einklang mit der Theorie. Wie die oben mitgeteilten Versuche beweisen, ist die Anwesenheit von Wasser ohne Einfluss auf die Veresterungsgeschwindigkeit, sobald ein mit dem Katalysator gleichioniger Elektrolyt zugegen ist. Selbst 2·0-norm. Wasserzusätze sind ohne merklichen Einfluss. Fehlt der gleichionige Elektrolyt, so ist bei derartigen Wasserzusätzen die Herabminderung der Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross; wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden soll, bewirkt ein 1-norm. Wasserzusatz eine Herabsetzung der Geschwindigkeit von etwa 30%. Der Grund für dies Fehlen des Wassereinflusses bei Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten ergibt sich aus den oben entwickelten Gleichungen 6 und 7. In diesen ist nur ζ' von der Wassermenge abhängig. Hierfür wurden ja die Ausdrücke:

$$\zeta' = c - \xi - \eta - \zeta - \xi' - \eta',$$

bzw.: $$\zeta' = c - \xi - \eta - \zeta - \chi - \xi' - \eta' - \chi'$$

gefunden. Durch den gleichionigen Elektrolyten sind ξ, ζ, η und eventuell χ auf ein Minimum zurückgedrängt. Für ζ' kommt nun also zu den Gleichungen:

$$\zeta' = c - \xi' - \eta', \text{ bzw. } \zeta' = c - \xi' - \eta' - \chi'.$$

ξ', bzw. χ' werden durch Anwachsen der Wasserkonzentration n etwas abnehmen, η', das der Wassermenge proportional ist, muss mit steigendem n zunehmen, da aber die Konzentration des undissoziierten Hydrates stets klein ist, so wird ζ' dadurch nicht erheblich affiziert, es wird sich auch bei den in unsern Versuchen angewandten Wasserkonzentrationen nicht weit von c entfernen. Ich möchte aber gleich bemerken, dass analoge Versuche, in denen an Stelle der Trichlorbuttersäure die erheblich stärkere Pikrinsäure angewandt wurde, die

Unabhängigkeit vom Wassergehalt nur bis zu $n = 1$ zeigten, bei grösseren Wasserkonzentrationen nahmen trotz des gleichionigen Elektrolyten die Geschwindigkeitskonstanten ab. Diese Versuche sollen in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

Das Fehlen der verlangsamenden Wirkung des Wassers bei der Esterbildung unter den eben besprochenen Bedingungen scheint mir ein Argument gegen die von Acree[1]) und Reid[2]) ausgesprochene Vermutung zu sein, dass die durch Wasserzusatz bewirkte Änderung der Viskosität des Alkohols zur Herabsetzung der Esterifizierungsgeschwindigkeit beitrage. Für den Fall, dass die Reaktion, deren Geschwindigkeit gemessen wird, eine intramolekulare ist, wie die zweite der von mir gemachten Annahmen verlangt, wäre es überhaupt schwer verständlich, wie die Viskosität des Mediums eine derartige Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken könnte.

Der in dieser Arbeit geführte Nachweis, dass nicht allein Komplexionen, sondern auch undissoziierte Komplexe an der Esterbildung teilnehmen, gestattet auch einen Einblick in das Wesen der Selbstveresterung. Wie ich vor 13 Jahren gezeigt habe, verläuft die Veresterung der Trichloressigsäure als eine Reaktion zweiter Ordnung[3]). Ein ähnliches Verhalten zeigen Dichloressigsäure und Ameisensäure[4]) und nach Versuchen von Herrn stud. real. A. Thuesen auch Monochloressigsäure. Nun sind alle genannten Säuren relativ schwach, bei der Selbstveresterung wird also, wenn nicht gerade die Geschwindigkeitskonstante der Ionenreaktion sehr gross ist, wie dies z. B. bei der Ameisensäure der Fall ist, die Ionenreaktion gegenüber der des nichtdissoziierten Anteils zurücktreten. Wenn wir der Kürze wegen die Konstanten der Ionenreaktion mit K, die der Reaktion des undissoziierten Komplexes mit K' bezeichnen, so wird die der Geschwindigkeitsgleichung die Form annehmen:

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)\left[K\sqrt{a - x} + K'(a - x)\right].$$

Wir haben nämlich bei der Selbstveresterung das c in der Gleichung der Katalysatorveresterung durch $a - x$, die Konzentration der zu veresternden Säure zu ersetzen. Ist K im Verhältnis zu K' klein, so wird die Geschwindigkeitsgleichung zu:

$$\frac{dx}{dt} = K'(a - x)^2,$$

[1]) Amer. Chem. Journ. 41, 457 (1909).
[2]) Amer. Chem. Journ. 41, 484 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2422 (1896).
[4]) Zeitschr. f. Elektroch. 15, 4 (1909).

das ist die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung. Wie oben mitgeteilt, ist die Reaktion des undissoziierten Komplexes von der Konzentration des Wassers unabhängig. Dasselbe hat Kailan[1]) für die Selbstveresterung der Trichloressigsäure nachgewiesen und so verhalten sich auch Mono- und Dichloressigsäure. Ferner hat sich nach den obigen Versuchen herausgestellt, dass weiterer Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten ohne Wirkung ist, sobald erst die Dissoziation durch einen anfänglichen Zusatz auf einen kleinen Wert gebracht ist. Ich habe nun in Gemeinschaft mit meinen Schülern nachgewiesen[2]), dass Zusatz eines Trichloracetates die Geschwindigkeit der Veresterung der Trichloressigsäure nicht beeinflusst; in gleicher Weise verhält sich Dichloressigsäure. Diese Art der Selbstveresterung ist demnach nichts anderes, als die Reaktion einer nichdissoziierten Doppelverbindung von z. B. Trichloressigsäure plus Alkohol mit Trichloressigsäure, oder aber, wenn die zweite Auffassung der Esterbildung anzunehmen ist, die Spaltung einer aus zwei Mol. Trichloressigsäure und einem Mol. Alkohol bestehenden Doppelverbindung in Ester, Wasser und Trichloressigsäure.

Der Nachweis, dass undissoziierte Komplexe mit merklicher Geschwindigkeit an Reaktionen teilnehmen, gibt auch Einblick in andre katalytisch beschleunigte Prozesse. Ein solcher ist z. B. die Anilidbildung. Wie ich in Gemeinschaft mit Curt Wachs[3]) und Robert Bräuer[4]) gezeigt habe, wird der Übergang von in Anilin oder ähnlichen Basen gelösten Fettsäuren in Anilide durch den Zusatz von Anilinsalzen starker Säuren, wie Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Pikrinsäure beschleunigt. Dieser Prozess verläuft angenähert proportional der Konzentration der starken Säure. Da die elektrolytische Dissoziation von in Anilinbasen gelösten Säuren, bzw. ihrer Salze nachgewiesenermassen schwach ist, spricht die Proportionalität dafür, dass das nichtdissoziierte Salz den Katalysator vorstellt. Es ist das Analogon des nichtdissoziierten Komplexes von Katalysator und Alkohol bei der Esterbildung. Die Anilidbildung findet statt, indem das nichtdissoziierte Salz mit der Fettsäure zusammentritt, bzw. der höhere Komplex von Salz und Fettsäure in Anilid, Wasser und freie Säure zerfällt, welch letztere wieder mit Anilin zum Salz zusammentritt. Die Anilidbildung ohne Zusatz einer starken Säure, z. B. von in Anilin gelöster Essigsäure, verläuft, wie wir loc. cit mitgeteilt haben, als Reaktion

[1]) Monatshefte f. Chemie **29**, 799 (1908).
[2]) Zeitschr. für Elektroch., loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 353 (1897).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 97 (1906).

zweiter Ordnung, gerade wie die Selbstveresterung der Trichloressigsäure. Wir haben uns zu denken, dass ein Teil der Essigsäure in der Anilinlösung als Salz vorhanden ist, das mit freier Essigsäure reagiert. Die Analogie mit der Esterbildung durch den undissoziierten Komplex tritt auch darin hervor, dass Wasser auf die Geschwindigkeit der Anilidbildung nur geringen Einfluss ausübt. Es ist dasselbe Phänomen, ob wir nun eine Säure in Anilin oder in Alkohol gelöst haben. In beiden Fällen ist es die Verbindung der Säure mit dem Lösungsmittel, die die Reaktion bewirkt. Nur sind die Verbindungen einer Säure mit Anilin wohlbekannte, isolierbare Stoffe, während die Verbindungen von Säuren und Alkoholen in den allermeisten Fällen nur in Lösung existieren und allein durch ihre Wirkungen erkennbar sind.

Dieselben Verhältnisse liegen bei der Umlagerung der Diazoamidoverbindungen in basischen Lösungsmitteln durch die katalytische Wirkung von Säuren vor[1]). Es ist offenbar das undissoziierte Salz, das als Katalysator zu betrachten ist, denn auch bei Anwendung schwacher Säuren, wie z. B. *o*-Nitrobenzoesäure, erfolgt die Einwirkung einfach proportional der Konzentration der Säure, es können also nicht die Wasserstoffionen oder daraus entstandene Komplexionen das wirksame Agens sein.

Ich gedenke in der nächsten Mitteilung auf die Resultate, die das Studium des Einflusses gleichioniger Elektrolyten auf die Esterbildung mit Pikrinsäure und andern schwächeren Katalysatoren ergeben hat, einzugehen. Darauf sollen die Untersuchungen über den Einfluss des Wassers auf die Esterbildung mit schwachen Katalysatoren behandelt werden. Die Frage, wieweit undissoziierte Komplexe bei der Esterbildung mit Chlorwasserstoff beteiligt sind, hat noch keine Lösung gefunden. Die bei schwachen Katalysatoren angewandte Methode, der Zusatz gleichioniger Elektrolyten, hat leider in diesem Falle bis jetzt versagt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1369, 1899 (1896); Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 89 (1899); Ann. d. Chemie **351**, 108 (1907).

Kristiania, Chem. Universitätslaboratorium.
November 1909.

Autoren-Register zu Band LXVI, LXVII, LXVIII, LXIX und LXX.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band LXVI, LXVII, LXVIII, LXIX und LXX.
